

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-170500

(P2001-170500A)

(43)公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
B 01 J 35/04	3 3 1	B 01 J 35/04	3 3 1 A 4 D 0 4 8
B 01 D 53/94		21/04	A 4 G 0 1 9
B 01 J 21/04		21/06	A 4 G 0 6 9
21/06		21/10	A
21/10		23/38	Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数46 O.L (全 30 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平11-356672	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成11年12月15日 (1999.12.15)	(72)発明者	畠中 美穂 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平11-4855	(72)発明者	須田 明彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32)優先日	平成11年1月12日 (1999.1.12)	(74)代理人	100099195 弁理士 宮越 典明 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平11-282454		
(32)優先日	平成11年10月4日 (1999.10.4)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 多孔体及びその製造方法、並びに、該多孔体を用いた排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に有用な酸化物系多孔体を提供する。

【解決手段】 “中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない”特徴を有する新規な多孔体、具体的には、上記特徴を有する「非晶質である海綿状構造のアルミナ多孔体」、同じく上記特徴を有する「アスペクト比が3以下の結晶性酸化物の微粒子を疎に凝集させて形成した、アルミナ系多孔体、ジルコニア系多孔体、チタニア系多孔体、マグネシア系多孔体、酸化鉄系多孔体、セリウム系多孔体」を提供するものであり、触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に好適な、新規な多孔体を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しないことを特徴とする多孔体。

【請求項2】 前記中心細孔径が、2～100nmの範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載の多孔体。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の多孔体が、アルミナ系多孔体からなり、該アルミナ系多孔体が海綿状構造であることを特徴とする多孔体。

【請求項4】 請求項3に記載の海綿状構造の多孔体が、非晶質であり、該多孔体内に細孔を有することを特徴とする多孔体。

【請求項5】 請求項3または請求項4に記載の多孔体が、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項6】 請求項3または請求項4に記載の多孔体が、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項7】 請求項3または請求項4に記載の多孔体が、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項8】 請求項3または請求項4に記載の多孔体が、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項9】 請求項3～請求項8のいずれかに記載の多孔体が、pH3～4.5の範囲においてアルミニウム塩水溶液からアルミニウム成分の少なくとも一部を沈殿させ、該沈殿を含む水溶液を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持して前駆体を生成させ、該前駆体を焼成して得られたことを特徴とする多孔体。

【請求項10】 前記前駆体の焼成が、前駆体中の粒子配列を維持しつつ水分を除去し、非晶質化することを特徴とする請求項9に記載の多孔体。

【請求項11】 請求項1または請求項2に記載の多孔体が、アスペクト比が3以下の粒子が凝集してなる多孔体であって、該粒子間の間隙に細孔を有することを特徴

とする多孔体。

【請求項12】 請求項11に記載の多孔体が、アスペクト比が3以下の結晶性酸化物の微粒子を疎に凝集させて形成した多孔体であって、該結晶性酸化物の微粒子が三次元的に連なってその間隙に細孔を形成してなることを特徴とする多孔体。

【請求項13】 請求項11または請求項12に記載の多孔体が、アルミナ系多孔体、ジルコニア系多孔体、チタニア系多孔体、マグネシア系多孔体、酸化鉄系多孔体およびセリヤ系多孔体の酸化物および／または複合酸化物の少なくとも一種からなり、かつ結晶性物質からなることを特徴とする多孔体。

【請求項14】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、アルミナ系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項15】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、アルミナ系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項16】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、アルミナ系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項17】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、アルミナ系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項18】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、ジルコニア系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項19】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、チタニア系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100nmの領域にある細孔の容積）の50%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細

孔径の±5 nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3 nm以内の領域にあること、を特徴とする多孔体。

【請求項20】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、マグネシア系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100 nmの領域にある細孔の容積）の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5 nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項21】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、酸化鉄系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100 nmの領域にある細孔の容積）の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5 nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項22】 請求項11～請求項13のいずれかに記載の多孔体が、セリア系多孔体であって、メソ細孔容積（細孔径2～100 nmの領域にある細孔の容積）の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5 nm以内の領域にあること、または、メソ細孔容積の55%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3 nm以内の領域にあることを特徴とする多孔体。

【請求項23】 請求項11～請求項22のいずれかに記載の多孔体が、熱分解により酸化物となる組成物を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持、熟成して前駆体を生成させ、該前駆体を焼成して得られたことを特徴とする多孔体。

【請求項24】 前記前駆体の焼成が、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去し、酸化物とすることを特徴とする請求項23に記載の多孔体。

【請求項25】 請求項11～請求項17のいずれかに記載の多孔体が、さらに、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むことを特徴とする多孔体。

【請求項26】 前記希土類元素が、ランタンであることを特徴とする請求項25に記載の多孔体。

【請求項27】 前記IV族元素が、チタン、ケイ素、ジルコニウムのうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項25に記載の多孔体。

【請求項28】 請求項1～請求項27のいずれかに記載の多孔体を、触媒または触媒担体として使用することを特徴とする多孔体。

【請求項29】 (1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程と、(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持し、前駆体を生成させる熟成工程と、(3)前記前駆体を焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項30】 前記(1)の熱分解により酸化物となる

組成物が、溶媒を含むことを特徴とする請求項29に記載の多孔体の製造方法。

【請求項31】 前記(1)の準備工程における熱分解により酸化物となる組成物が、溶媒和したものからなることを特徴とする請求項29または請求項30に記載の多孔体の製造方法。

【請求項32】 前記溶媒が、水、一価アルコール、二価アルコールおよび三価アルコールの一種またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項30または請求項31に記載の多孔体の製造方法。

【請求項33】 前記溶媒が、水及び一価アルコールの一種又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項30または請求項31に記載の多孔体の製造方法。

【請求項34】 前記熱分解により酸化物となる組成物が、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、マグネシウム、鉄、セリウムの水酸化物、および、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩のうちの少なくとも一種から成るか、または、これを主成分とし、該主成分に対して、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むことを特徴とする請求項29～請求項31のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項35】 前記溶媒和した前記組成物であるアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、マグネシウム、鉄、セリウムの水酸化物、および、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩が、溶媒中に浸漬されていることを特徴とする請求項31～請求項34のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項36】 前記溶媒中に浸漬されている前記組成物が、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩より生成させた沈殿物であることを特徴とする請求項35に記載の多孔体の製造方法。

【請求項37】 前記(2)の熟成工程が、飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持し、前駆体とする熟成工程であることを特徴とする請求項29に記載の多孔体の製造方法。

【請求項38】 前記飽和蒸気が、水蒸気であることを特徴とする請求項37に記載の多孔体の製造方法。

【請求項39】 前記水蒸気の温度が、200°C以下であることを特徴とする請求項38に記載の多孔体の製造方法。

【請求項40】 前記水蒸気の温度が、80～150°Cであることを特徴とする請求項38に記載の多孔体の製造方法。

【請求項41】 前記水蒸気の温度が、100～130°Cであることを特徴とする請求項38に記載の多孔体の製造方法。

【請求項42】 前記(2)の熟成工程における熟成時間が、0.5～200時間であることを特徴とする請求項29または請求項37に記載の多孔体の製造方法。

【請求項43】 前記(3)の焼成工程が、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去することを特徴とする請求項29または請求項37に記載の多孔体の製造方法。

【請求項44】 前記(3)の焼成工程における焼成温度が、300～1200°Cであることを特徴とする請求項29または請求項43に記載の多孔体の製造方法。

【請求項45】 担体と該担体に担持した貴金属とを含む排ガス浄化用触媒において、前記担体の少なくとも一部が、請求項1～請求項28のいずれかに記載の多孔体からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項46】 請求項45に記載の排ガス浄化用触媒が、担体の表面近傍に貴金属が濃化して担持されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主としてアルミナ系多孔体、ジルコニア系多孔体、チタニア系多孔体、マグネシア系多孔体、酸化鉄系多孔体、セリア系多孔体などの酸化物および／または複合酸化物の多孔体及びその製造方法、並びに、該多孔体を用いた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】 詳細には、本発明は、触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に好適であって、「中心細孔径がメソ細孔領域にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部が三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない」特徴を有する“海綿状構造の多孔体”、または、上記特徴を有する“アスペクト比が3以下の粒子を凝集させ、該粒子の間隙に細孔を形成させた多孔体”、および、それらの製造方法に関し、更に、その用途として、特に該多孔体を用いた排ガス浄化用触媒に関する。

【0003】

【従来の技術】 **【多孔体に係る従来技術】** 適切な細孔構造を持つアルミナ系多孔体に係る先行技術としては、例えば、特開昭58-190823号公報や特開昭60-54917号公報には、「大細孔径でありながら、シャープな細孔分布を持つと共に機械的強度にも優れているアルミナ担体」について記載されている。また、上記のような細孔構造を持つアルミナ系多孔体を製造する手段としては、例えば、特開昭55-27830号公報には、「水酸化アルミニウム含有スラリーのpHを5以下あるいは11以上にした後、中和剤を加えてpH6～10に戻す操作を繰り返す方法(pHスwing法)」が開示されており、同様な方法が、特開昭58-190823号公報や特開昭60-54917号公報にも記載されている。

【0004】 一方、適切な細孔構造を持つシリカ系多孔体に係る先行技術としては、特公平7-64543号公報に「細孔容積が0.8～1.8ml/g、表面積が20～500m²/g、平均細孔径が80～1000Åである球状シリカ」が記載されている。そして、この球状シリカは、ケイ酸アルカリ水溶液を中和することにより得たシリカヒドロゲルを、スーパーヒートスチームにより100～1000°Cで乾燥し、シリカキセロゲルとすることにより得られ、また、上記シリカヒドロゲルを予め、スチームで0.5～5kg/cm²圧力下、0.5～24時間熟成することが好ましい旨記載されている。

【0005】 ジルコニア系多孔体に係る先行技術としては、例えば、特開平8-66631号公報には、「酸化ジルコニアに0.1～10重量%のシリカを含有させることにより、酸化ジルコニアの結晶型が焼成工程で変化するのを防ぎ、液体クロマトグラフィで重要な特性である細孔径の分布がシャープな酸化ジルコニア粒子を製造すること」について記載されている。

【0006】 チタニア系多孔体に係る先行技術としては、例えば、特開平6-340421号公報には、「平均短径が80～120Å、平均長径が240～500Å、アスペクト比が2.4～6.4である針状多孔質性微粒子酸化チタン」について記載されている。そして、この酸化チタンを製造する手段として、

- a) 加水分解性酸化チタン化合物と塩基とを反応させて、水和酸化チタンを析出させる工程、
 - b) 多塩基性カルボン酸を添加し、前記水和酸化チタンを溶解させる工程、
 - c) アルカリを加えて、キレート化しているチタン化合物の加水分解を行わせる工程、
 - d) 析出沈殿に無機酸を添加して攪拌し、解膠させる工程、
 - e) 生成微粒子の脱水後、200～400°Cで仮焼する工程、
- からなる方法が開示されている。

【0007】 マグネシア系多孔体に係る先行技術としては、例えばスピネルについて、特開昭59-232915号公報には、「水溶性マグネシウム塩及び水溶性アルミニウム塩の混合水溶液をアルコールの存在下で、アルカリでpH調整して沈殿物を生成させ、この沈殿物を乾燥し、焼成してスピネルを得ること」が記載されている。

【0008】 酸化鉄系多孔体に係る先行技術としては、例えば、特開昭61-268358号公報には、「酸化鉄に酸化クロムを配合した組成からなり、細孔が大きく、かつ該細孔分布が狭い細孔構造を有し、酸化・還元に対しても耐久性に優れた酸化鉄系多孔体」について記載されている。また、セリア系多孔体についても同様な先行技術が存在する。

【0009】 **【排ガス浄化用触媒に係る従来技術】** 自動車の排ガス浄化用触媒としては、従来から、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時にやって排ガスを浄化

する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えば、コーディエライトなどからなる耐熱性基材にアルミニナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。また、酸素吸収能をもつセリウム(セリウム酸化物)を併用し、低温活性を高めた三元触媒(特公平6-75675号公報参照)も知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】[多孔体に係る従来技術の問題点]ところで、実質上アルミニナの製造方法である前掲の「pHスイギング法」では、前駆体であるベーマイト(A100H)を、酸性原料とアルカリ原料とを使用しpHをスイギングさせて、結晶の可溶析出を繰り返すことにより纖維状に結晶成長させ、細孔分布のシャープなアルミニナ多孔体を得ている。

【0011】しかし、結晶を成長させるためにpHを何度もスイギングさせるため、工程が多く時間がかかり、品質を管理するための条件統一が容易でないと言う問題点を有している。また、pHを変動させるため、第二成分等を添加する際、一旦沈殿した第二成分が可溶化し、均一に分散できなかったり、さらには、pH6~11以外で沈殿物を生成するような第二成分の場合には、この第二成分を前駆体中に取り込むことができないと言う問題点をあわせ持っている。そのうえ、前記従来の「pHスウイング法によるアルミニナ多孔体」では、海綿状構造のアルミニナ系多孔体が得られず、また、アスペクト比が3以下の粒子を凝集させた多孔体が得られない。

【0012】特に、前掲の特開昭58-190823号公報や特開昭60-54917号公報に記載の多孔体は、多孔体を構成する粒子の形状が“纖維状”であり、後に詳記するが、纖維状粒子が凝集した多孔体では、触媒担体として使用する場合、貴金属が高分散に担持されたとしても、纖維の長さ方向に沿ってある結晶面が存在し、同一結晶面内に担持される割合が高くなる傾向を示し、しかも、高温下で凝縮し易くなるという欠点を有している。

【0013】一方、前掲の特公平7-64543号公報に記載の球状シリカは、その多孔体を構成する粒子が非晶質であるため、例えば触媒担体として使用する場合、貴金属を高分散に保持するための結晶面が存在しないので、貴金属粒子が担体表面を容易に移動して貴金属のシンタリングが進行し、活性が低下する。また、この多孔体がシリカからなるために、触媒担体として使用する場合、貴金属との親和性が低く、例えばアルミニナ等に比べて貴金属がシンタリングし易く、活性が低下する。さらに、三元触媒として使用した場合、コーティングを起こして失活するという問題点を有している。

【0014】また、前記したジルコニア系、チタニア系、マグネシア系、酸化鉄系、セリウム系の各多孔体に係る従来技術においても、「中心細孔径がメソ細孔領域に

あり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部が三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない」特徴を有する海綿状構造のアルミニナ系多孔体、および、上記特徴を有する、アスペクト比が3以下の粒子を凝集させた多孔体については、その製造方法を含めて何等提案されていない。

【0015】[排ガス浄化用触媒に係る従来技術の問題点]前記排ガス浄化用触媒に係る従来技術の“三元触媒”を高温の排ガス中に長時間曝すと、貴金属が粒成長を起こし、貴金属の排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H₂)、および炭化水素(HC)と窒素酸化物(NO_x)を同時に酸化還元反応させる能力が低下するので、これが、三元触媒の高温耐久性低下の一因になっているものと考えられている。

【0016】[本発明の目的(技術課題)]そこで、本発明の目的(技術課題)とするところは、前記多孔体および排ガス浄化用触媒に係る従来技術の問題点を解消することにあり、

- ・第一に、前記した「中心細孔径がメソ細孔領域にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部が三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない」特徴を有する、新規な“非晶質な海綿状構造の多孔体”を提供すること、つまり、中心細孔径の近傍に高度に細孔が集中している海綿状構造のアルミニナ系多孔体を提供すること、

- ・第二に、同じく前記した「中心細孔径がメソ細孔領域にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部が三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない」特徴を有する、新規な“アスペクト比が3以下の粒子を凝集させた多孔体”を提供すること、つまり、アスペクト比が3以下の粒子を凝集させ、該粒子の間隙に細孔を形成させた多孔体であって、中心細孔径の近傍に高度に細孔が集中している多孔体を提供すること、

- ・第三に、上記第一および第二で目的とする多孔体を、簡便な手段で、しかも安価に製造できる方法を提供すること、

- ・第四に、多孔体の品質を改善するための第二成分を添加し得る多孔体の製造方法を提供すること、

- ・第五に、排ガス浄化能に優れた触媒であって、特に、“高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”を図り、その結果として、高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供すること、にある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明に係る多孔体は、「中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しないこと」(請求項1)、および、「前記中心細孔径が、2~

100nmの範囲内にあること」(請求項2)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記第一および第二の目的とする多孔体であって、触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に好適な新規な多孔体を提供するものである。

【0018】このうち、本発明の第1の多孔体としては、「アルミナ系多孔体からなり、該多孔体が海綿状構造であること」(請求項3)「前記海綿状構造のアルミナ系多孔体が、非晶質であり、該多孔体内に細孔を有すること」(請求項4)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記第一の目的とする多孔体であって、前記した用途に好適な新規な多孔体を提供するものである。

【0019】また、上記第1の多孔体は、

- ・メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項5)、
- ・メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項6)、
- ・メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項6)、
- ・メソ細孔容積の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項7)、
- ・メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項7)、
- ・メソ細孔容積の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項8)、

であって、このように細孔の分布がシャープであることから、後に記載するように、特に、分子の寄与する反応および分離、ないしは吸・脱着などに利用する場合に有用な材料となり得るものである。

【0020】さらに、上記第1の多孔体は、「pH3～4.5の範囲においてアルミニウム塩水溶液からアルミニウム成分の少なくとも一部を沈殿させ、該沈殿を含む水溶液を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持して前駆体を生成させ、該前駆体を焼成して得られたものであること」(請求項9)、「前記前駆体の焼成が、前駆体中の粒子配列を維持しつつ水分を除去し、非晶質化すること」(請求項10)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記した特徴を有する海綿状構造の多孔体(請求項3、請求項4の多孔体)、および、前記した細孔分布を有する海綿状構造の多孔体(請求項5～請求項8の多孔体)を得るものである。

【0021】一方、本発明の第2の多孔体としては、「アスペクト比が3以下の粒子が凝集してなる多孔体で

あって、該粒子間の間隙に細孔を有すること」(請求項11)、「アスペクト比が3以下の結晶性酸化物の微粒子を疎に凝集させて形成した多孔体であって、該結晶性酸化物の微粒子が三次元的に連なってその間隙に細孔を形成してなること」(請求項12)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記第二の目的とする多孔体であって、前記した触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に好適な新規な多孔体を提供するものである。

【0022】第2の多孔体は、具体的には、アルミナ系多孔体、ジルコニア系多孔体、チタニア系多孔体、マグネシア系多孔体、酸化鉄系多孔体またはセリア系多孔体の酸化物および／または複合酸化物の少なくとも一種であって、かつ結晶性物質からなる多孔体である(請求項13)。そして、細孔分布については、アルミナ系多孔体の場合、

- ・メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項14)、
- ・メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項15)、
- ・メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項15)、
- ・メソ細孔容積の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項16)、
- ・メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項16)、

・メソ細孔容積の90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項17)、

であり、このように細孔の分布がシャープであることから、後に記載するように、特に、分子の寄与する反応および分離、ないしは、吸・脱着などに利用する場合に有用な材料となり得るものである。

【0023】アルミナ系多孔体以外の多孔体としては、・ジルコニア系多孔体である場合、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項18)、
 ・チタニア系多孔体である場合、メソ細孔容積の50%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、または、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項19)、
 ・マグネシア系多孔体である場合、メソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項20)、

・酸化鉄系多孔体である場合、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体(請求項21)。

・セリア系多孔体である場合、メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、または、メソ細孔容積の55%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体(請求項22)。

であり、このようにアルミナ系多孔体以外の多孔体においても、細孔分布がシャープであることから、前記アルミナ系多孔体の場合と同様、分子の寄与する反応および分離、ないしは、吸・脱着などに利用する場合に有用な材料となり得るものである。

【0024】さらに、上記第2の多孔体は、「熱分解により酸化物となる組成物を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持、熟成して前駆体を生成させ、該前駆体を焼成して得られたもの」(請求項23)、「前記前駆体の焼成が、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去し、酸化物とすること」(請求項24)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記した特徴を有する多孔体(請求項11、請求項12の多孔体)、および、前記した細孔分布を有する多孔体(請求項14～請求項22の多孔体)を得るものである。

【0025】また、上記第2の多孔体のうち、アルミナ系多孔体は、さらに、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV属元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むことが好ましい(請求項25)。特に、希土類元素のうちランタンを添加すること(請求項26)、および／または、IV属元素のうちチタン、ケイ素、ジルコニウムの少なくとも一種を添加すること(請求項27)が好ましい。これらの添加により、耐熱性の向上や、各種特性〔例えば使用目的に応じ酸性ないしは塩基性の多孔体を得ること(以下、単に“酸塩基性”という)〕などを任意に調節することができるため、排ガス浄化用触媒や燃料改質触媒として特に有用である。

【0026】本発明に係る多孔体(前記第1の多孔体、第2の多孔体を含む)は、「中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない多孔体」であることから、その用途として、特に、触媒または触媒担体として有用である(請求項28)。

【0027】本発明に係る多孔体の製造方法は、(1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程と、(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持し、前駆体を生成させる熟成工程と、(3)前記前駆体を焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とし(請求項29)、この方法によって、前記第三の目的および第四の目的を達成する

ことができる。即ち、本発明に係る多孔体であって、前記した特徴を有する新規な多孔体を、簡便な手段で、しかも安価に製造することができ、かつ、該多孔体の品質を改善する等のために、第二成分を添加し得る多孔体を容易に製造することができる。

【0028】この製造方法について更に説明すると、前記(1)の準備工程では、

- ・該工程で準備する組成物(熱分解により酸化物となる組成物)が、溶媒を含むこと(請求項30)、

- ・前記組成物が、溶媒和したものからなること(請求項31)、

- ・前記溶媒が、水、一価アルコール、二価アルコールおよび三価アルコールの一価またはこれらの混合物、あるいは、水および一価アルコールの一価またはこれらの混合物であること(請求項32、請求項33)、

- ・前記組成物が、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、マグネシウム、鉄、セリウムの水酸化物、および、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩のうちの少なくとも一種から成るか、または、これを主成分とし、該主成分に対して、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV属元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むこと(請求項34)、

- ・前記水酸化物、前記塩が、溶媒中に浸漬されていること(請求項35)、

- ・溶媒中に浸漬されている前記組成物が、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩より生成させた沈殿物であること(請求項36)、が、より好ましい。

【0029】また、前記(2)の熟成工程では、飽和蒸気(水蒸気が好ましい)、又は、飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持し、前駆体を生成させることができ(請求項37、請求項38)、水蒸気を用いる場合には、その温度が200°C以下、好ましくは80～150°C、より好ましくは100～130°Cである(請求項39～請求項41)。一方、熟成時間としては、0.5～200時間である(請求項42)。

【0030】更に、前記(3)の焼成工程では、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去することができ(請求項43)、また、焼成温度については、多孔体の種類によって異なるが、300～1200°Cの範囲内である(請求項44)。以上の(1)～(3)の工程の組み合わせにより、前記した特徴を有する本発明に係る新規な多孔体を、より容易に製造することができる。

【0031】一方、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、「担体と、該担体に担持した貴金属とを含む排ガス浄化用触媒において、前記担体の少なくとも一部が、前記本発明に係る多孔体からなること」(請求項45)を特徴とし、これにより、前記第五の目的とする触媒、特に、“高温排ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”を図

り、その結果として、高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供することができる。本発明に係る多孔体は、前記したとおり、「中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連なり、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない多孔体」であることから、以下の作用が推定される。

【0032】本発明に係る多孔体が、中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあるため、貴金属をより高分散に、安定に担持することが可能となり、かつ、該細孔の分布がシャープであるため、貴金属をより均一に担持することが可能となり、粒成長の起点が発生しにくく、高温における貴金属の粒成長が抑制される。また、中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、かつ、このメソ細孔領域の細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連なり、該連通�路がランダムで三次元網目構造を有しているため、細孔中を通過する排ガス中の未燃HCやCO、NO_xなどが、効率的に反応しながら拡散して浄化される。

【0033】さらに、本発明に係る多孔体が、実質的に纖維状構造を有しないために、上記に加えてさらに、下記に示すように貴金属の凝集が起こりにくく、高温における貴金属の粒成長が抑制されて高温耐久性に優れた排ガス浄化用触媒となる。つまり、担体を構成する粒子が纖維状である場合には、貴金属が高分散に担持されたとしても、纖維方向に沿ってある結晶面が存在するために、同一結晶面内に貴金属が担持される割合が高くなり、かつ、担体粒子の同一結晶面内に担持された貴金属は、異なる結晶面に担持された貴金属に比べて凝集しやすい。しかし、前記第2の多孔体の場合、この多孔体を構成する粒子はアスペクト比が3以下の粒子形状を持つために、結晶面は粒子サイズに制限されており、貴金属の担持された結晶面も制限されるため、凝集が起こりにくい。このため、高温における貴金属の粒成長が抑制されるものである。

【0034】また、担体を構成する粒子が非晶質である場合には、貴金属が高分散に担持されたとしても、貴金属が保持される結晶面が存在しないために、貴金属粒子が担体表面を容易に移動して、凝集しやすい。しかし、前記第1の多孔体の場合、この多孔体を形成する粒子が非晶質であっても、海綿状構造であり、細孔が凹面で構成されるために、貴金属粒子は細孔内に安定に保持され、凝集しにくい。このため、高温における貴金属の粒成長が抑制されるものである。このように本発明に係る多孔体を担体として用いることにより、特に、排ガス浄化性能に優れ、かつ高温耐久性に優れた触媒を提供することができる。

【0035】また、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、「担体(本発明に係る多孔体)の表面近傍に貴金属が濃化

して担持されている」(請求項46)ものであり、このように本発明に係る多孔体を担体として使用することにより、通常の貴金属担持法によって、担体表面における貴金属の高濃度担持を可能にし、かつ、貴金属の粒成長を抑制して排ガス浄化性能に優れた触媒を提供することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。(なお、本明細書において、区別する必要がある場合には“本発明の第1の多孔体”“本発明の第2の多孔体”と呼称し、特に区別する必要がなく、両多孔体を含む場合は“本発明に係る多孔体”と呼称する。)

【0037】【本発明に係る多孔体の実施の形態】本発明に係る多孔体は、前記したとおり、“中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない”特徴を有する多孔体であり、また、“前記中心細孔径が2～100nmの範囲内にある”特徴を有する多孔体である。

【0038】このように、本発明に係る多孔体は、細孔の少なくとも一部は(一軸方向ではなく)三次元的に連通しており、かつその経路はランダムである“三次元網目構造”を有する、いわゆる“メソ多孔体”であるから、特開平10-87319号公報に記載のFSM多孔体と明らかに相違する。なお、FSM多孔体もメソ多孔体であるが、これは、上記公報にも記載されているように、例えばSiO₂シートの折れ曲がりによる構造的な細孔を有するものであって、一軸方向にそろった細孔を持つものである。

【0039】本発明に係る多孔体において、“実質的に纖維状構造を有しない”とは、アスペクト比が3を超える纖維状の粒子が凝集し、その纖維状の粒子間に細孔を形成して成る構造を有しないことを意味する。したがって、本発明に係る多孔体のうち、前記した特徴を有する本発明の第1の多孔体は、海綿状構造の多孔体であって、実質的に纖維状構造を有しないものである。また、同じく前記した特徴を有する本発明の第2の多孔体は、アスペクト比が3以下の粒子が凝集してなる構造の多孔体であって、纖維状の粒子(アスペクト比が3を超える粒子)が凝集したものと明らかに相違する。

【0040】まず、本発明に係る多孔体の実施形態について、図1の(A), 同(B)を参照して説明する。

【0041】図1の(A)は、本発明の第1の多孔体10を示す図であって、該第1の多孔体10における非晶質粒子の最表面を模式的に示す図である。そして、細孔12は、同一平面上に独立して配置されていることを意味するものではなく、この細孔12の少なくとも一部は、非晶質粒子の内部において、三次元の網目状に連なった“三次元網目構造”を有する。

【0042】すなわち、図1の(A)に示す本発明の第1の多孔体10は、海綿状構造のアルミナ系多孔体であって、非晶質であることを特徴とする。そして、この多孔体10内に細孔12を有し、この細孔12の中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、かつ細孔12の分布がシャープであり、しかも細孔12の少なくとも一部は、非晶質粒子の内部において三次元の網目状に連通し、該連通経路が三次元的にランダムで三次元網目構造を形成している。

【0043】図1の(B)は、本発明の第2の多孔体20を示す図であって、最表面に見える粒子21の集合状態を模式的に示す図であり、各粒子21が同一平面上に配置していることを意味するものではなく、疎に凝集している様子を示す、つまり“三次元網目構造”を模式的に示す図である。

【0044】すなわち、図1の(B)に示す本発明の第2の多孔体20は、アスペクト比が3以下の、かつ平均的な大きさの粒子(結晶性酸化物の微粒子)21が疎に凝集している多孔体である。細孔22は、各粒子21が三次元の網目状に連なってできる粒子間の間隙によるものであり、その細孔22の中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にある。本発明の第2の多孔体20では、各粒子21の形状および大きさが比較的揃っているので、細孔分布はシャープとなり、また、細孔22の少なくとも一部は、(一軸方向ではなく)三次元的に連通しており、かつその経路はランダムであって、三次元網目構造を形成している。

【0045】本発明の第1の多孔体は、前記特徴を有する“海綿状構造のアルミナ系多孔体”である。一方、本発明の第2の多孔体は、同じく前記特徴を有する“アスペクト比が3以下の粒子が凝集してなる構造の多孔体”であって、具体的には、アルミナ系、ジルコニア系、チタニア系、マグネシア系、酸化鉄系、セリア系の酸化物および/または複合酸化物の少なくとも一種であって、かつ結晶性酸化物からなる多孔体である。以下に記載するこれら多孔体の中心細孔径や細孔分布については、本発明の第1の多孔体の場合、多孔体の製造条件によって異なり、また、第2の多孔体の場合では、製造条件に加えて多孔体の種類などによっても相違する。

【0046】本発明の第1の多孔体、および、本発明の第2の多孔体のうちアルミナ系多孔体では、次のa)、b)の細孔分布を有する。

- a) メソ細孔容積の70%以上または80%以上、さらには、90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体。
- b) メソ細孔容積の70%以上または80%以上、さらには、90%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体。

【0047】本発明の第2の多孔体のうち、アルミナ系多孔体以外の多孔体としては、

- ・ジルコニア系多孔体の場合、メソ細孔容積のメソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、

- ・チタニア系多孔体の場合、メソ細孔容積の50%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、または、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体、

- ・マグネシア系多孔体の場合、メソ細孔容積のメソ細孔容積の80%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、

- ・酸化鉄系多孔体の場合、メソ細孔容積の40%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、

- ・セリア系多孔体の場合、メソ細孔容積の70%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±5nm以内の領域にある多孔体、または、メソ細孔容積の55%以上が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域にある多孔体、である。

【0048】なお、本明細書で記載する「中心細孔径」および「メソ細孔容積」は、以下の方法で評価した細孔分布曲線から求めたものである。細孔が3.5nm以上の領域は、主として水銀圧入法(ASTM D 4284-92; Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry)を用いて評価した。圧力と圧入量から細孔分布を算出する際に用いた水銀の表面張力および接触角は、それぞれ480d/cmおよび140°である。本明細書中の細孔分布曲線とは、横軸を細孔直径、縦軸を累積細孔容積分布の微分($\Delta V / \Delta 10^6 g D$:ここでVは細孔容積、Dは細孔直径)として各圧入データをプロットしたものである。

【0049】また、3.5nm以下の領域は、以下に示す装置および測定方法により窒素吸着等温線を作成して評価した。窒素吸着等温線の作成は、次のようにした。ガラス製の真空ラインに圧力センサー(MKS, Baratron 127AA、レンジ1000mmHg)およびコントロールバルブ(MSK, 248A)2個が接続された装置を用い、窒素ガスの真空ラインへの導入およびサンプル管への導入が自動で行えるようになっている。ガラス製のサンプル管に試料を入れ、真空ラインに接続し、室温で約2時間脱気して 10^{-4} mmHgとした。サンプル管を液体窒素に漬け、真空ライン部に所定圧の窒素ガスを導入し、圧力が安定した後、サンプル管のコントロールバルブを開き、圧力が一定になった後、平衡圧(平衡圧が0~760mmHgの範囲で16~18点同じ操作を繰り返した)を記録した。この平衡圧と圧力変化から求めた窒素吸着量をプロットすることにより、窒素吸着等温線を作成した。本明細書中の細孔分布曲線とは、窒素吸着等温線からCranston-Incaly法により求めたものである。

【0050】以上のようにして求めた細孔分布曲線を基にして、本明細書で記載する「中心細孔径」とは、細孔分布曲線における“極大ピークを示す細孔直径”をいう。また、「メソ細孔容積」とは、細孔分布曲線において“細孔径2~100nmの領域にある細孔の容積”をいう。そして、本発明に係る多孔体において、メソ細孔領域における細孔分布がシャープであることを表現する手段として、上記「中心細孔径」「メソ細孔容積」を使用している。つまり、本発明に係る多孔体において、

“メソ細孔容積のうちのどれだけの割合(%)が、メソ細孔領域に存在する細孔の中心細孔径の±3nm以内の領域、または、±5nm以内の領域にあるか”で表現している。この割合(%)が大であるほど、その中心細孔径の近傍に高度に細孔が集中し、細孔分布がシャープであることを示すものである。

【0051】本発明に係る多孔体は、上記のようにして数値表現され、他と差別化される。このような本発明に係る多孔体は、排ガス浄化用触媒に代表される触媒担体だけでなく、燃料改質触媒などの触媒や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に有用であり、優れた作用効果が期待できる。更に、チタニア系多孔体の場合、光触媒への用途の他、生態適合性が認められているので、酵素等の固定化や徐放性を生かして、生体関連材料としても好適である。また、ジルコニア系多孔体の場合、生態適合性が認められているので、酵素等の固定化や徐放性を生かして、生体関連材料としても好適である。

【0052】本発明の第2の多孔体のうち、アルミナ系多孔体の場合は、主成分のアルミナ以外に、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV属元素のうち少なくとも一種を添加成分として含む多孔体をも包含する。例えば、ランタナ、マグネシア、カルシア、バリア、チタニア、シリカ、ジルコニアなどの第二または第三成分を加えても同様な多孔体が得られ、そのうえ更に、耐熱性や各種特性(酸塩基性など)を調節することができる。アルミナ系多孔体以外のジルコニア系、チタニア系、マグネシア系、酸化鉄系、セリウム系の多孔体についても、第二または第三成分を添加しても同様な多孔体が得られ、耐熱性や各種特性(酸塩基性など)を任意に調節することができ、これも本発明に包含されるものである。このように第二成分などを添加した本発明の第2の多孔体も同様に数値表現され、他と差別化される。また、用途も前記と同様の用途に有用であり、優れた作用効果が期待できる。

【0053】中でも、本発明の第2の多孔体のうち、アルミナ系多孔体、特にランタンを添加したアルミナ系多孔体については、この多孔体を構成する粒子の形状、細孔構造に加え、ランタン添加により、アルミナの耐熱性を大きく改善することができるので望ましく、かつ、担体の酸塩基性などの点からも、排ガス浄化用触媒として

有望である。また、チタンを添加したアルミナ系多孔体も、この多孔体を構成する粒子の形状、細孔構造に加え、チタン添加による酸塩基性などの点から、排ガス浄化用触媒として有望である。

【0054】以上に示したような本発明に係る多孔体は、前記した用途に限定されることなく、いずれも、分子等の寄与する反応および分離、ないしは、吸・脱着などに利用する場合に、有用な材料と成り得る。なぜなら、メソ細孔領域の細孔内を分子などが拡散する際に、分子が細孔壁に衝突しながら移動するKundsen拡散が支配的となり、メソ細孔領域より大きな細孔の場合における分子同士の衝突が支配的となって細孔壁との接触が減少するような拡散とは、明らかに異なるためである。さらに、該細孔の少なくとも一部が、さらに三次元の網目状に連なり、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有しているため、細孔中を通過する分子等が効果的に作用するためである。しかも、本発明に係る多孔体では、特に、該細孔の中心細孔径が任意に制御でき、かつ該細孔の分布がシャープであることから、用途に応じて最適な材料と成り得る。

【0055】〔本発明に係る多孔体の製造方法の実施の形態〕次に、本発明に係る多孔体の製造方法の実施形態について説明する。本発明の方法は、前記したとおり、「(1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程」、「(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持し、前駆体を生成させる熟成工程」、「(3)前記前駆体を焼成する焼成工程」を含むことを特徴とする。以下に、各工程順にその実施の形態について詳細に説明する。

【0056】「(1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程」この工程で準備する組成物(熱分解により酸化物となる組成物)は、溶媒を含み、好ましくは溶媒和したものからなる。そして、この溶媒としては、水、一価アルコール、二価アルコールおよび三価アルコールの一種またはこれらの混合物、または、水および一価アルコールの一種またはこれらの混合物が好ましい。より好ましくは、溶媒として水を使用する場合である。上記一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノールなどを、二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの重合体などを、三価アルコールとしては、グリセリンなどを挙げることができる。

【0057】溶媒和する物質(熱分解により酸化物となる物質)としては、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、マグネシウム、鉄、セリウムの水酸化物、および、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩のうちの少なくとも一種から成るか、または、これを主成分とし、該主成分に対して、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV属元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むものが挙

げられる。このような水酸化物および塩(硫酸塩、硝酸塩など)は、溶媒中に浸漬されているのが好ましい。そして、溶媒中に浸漬されている組成物は、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、セリウム塩より生成させた沈殿物であるのがより好ましい。

【0058】上記沈殿物を生成させるためには、例えば、上記に示す塩の水溶液に、アンモニアなどの中和剤を添加してpHを調整して生成させることができる。pH調整については、用いる原料水溶液や中和剤の種類によって相違するが、例えば、原料として硫酸アルミニウムを用い、アンモニアでpHを調整する場合、本発明で特に限定するものではないが、本発明の第1の多孔体では“pH3～4.5”、本発明の第2の多孔体では“pH8以上”が好ましい。なお、この(1)の準備工程で、本発明の第2の多孔体に耐熱性や酸塩基性など各種特性を調節するために、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV属元素のうち少なくとも一種を添加成分として添加することもできる。具体的には、ランタナ、マグネシア、カルシア、バリア、チタニア、シリカ、ジルコニアなどを添加することができる。

【0059】「(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持する熟成工程」この熟成工程は、前記(1)の工程で準備した組成物を室温以上(10°C以上)で所定時間(0.5～20時間)保持し、前駆体を生成させる工程である。この工程において、飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で前駆体を生成させるのが好ましく、また、飽和蒸気としては、水蒸気を用いるのが好ましい。

【0060】上記水蒸気の温度としては、200°C以下(好ましくは80～150°C、より好ましくは100～130°C)が望ましく、また、その熟成時間は、0.5～200時間である。上記温度と熟成時間との関係では、例えば、120°Cで“0.5～10時間”，80°Cで“2～30時間”，25°Cで“5～200時間”などである。(なお、技術的には、熟成時間をこれ以上としても効果が認められるけれども、経済的な観点から、これ以上の熟成時間は不合理であるといえる。)

【0061】この熟成工程を採用することにより、本発明に係る多孔体、即ち“中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない”という特徴を有する多孔体の前駆体が得られるという顕著な作用効果が生ずる。

【0062】そのうえ、例えばアルミナ系多孔体の場合、アルミナの耐熱性に対しても作用する。アルミナの耐熱性とは、アルミナの結晶相として、熱安定性の観点から、 γ 相がより高温まで維持され、 α 相が生成しにくいものの方がより耐熱性が高いものである。この場合の熟成温度として、室温未満(つまり10°C未満)のように低い温度では、特に第二成分を添加して耐熱性を向上させ

ようとする場合、前駆体中の第2成分の均一性が短い時間で十分に得られず、耐熱性が低下することになるので好ましくない。一方、熟成温度が200°Cを超える高温の場合、前駆体が高温まで安定となって分解しにくくなり、所望の細孔を γ 相のアルミナとして制御することが困難となり、また、経済的にも不合理となるので好ましくない。

【0063】「(3)前記前駆体を焼成する焼成工程」この焼成工程は、前記(2)の熟成工程で得られた前駆体を焼成する工程であり、特に、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去する工程である。焼成温度としては、多孔体の種類などによって異なるが、300～1200°Cであり、特にアルミナ系多孔体を製造する場合には、400～1200°Cである。

【0064】本発明の方法は、上記(1)～(3)の工程を含むものであるが、上記(2)の“熟成工程”と(3)の“焼成工程”との間に、「分離工程」「洗浄工程」「乾燥工程」を組み入れることもできる。

【0065】「分離工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて、熟成後の前駆体を溶媒と分離する工程であり、例えば、沪過法または遠心分離法により行うことができる。ただし、熟成工程で得られた前駆体中の粒子配列を破壊するような分離は好ましくない。また、この分離工程は、後の(3)の“焼成工程”的効率を上げるために行うものであるが、省略することもできる。

【0066】「洗浄工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて、目的とする前駆体以外に生成する副生成塩などを洗浄除去する工程である。ただし、熟成工程で得られた前駆体中の粒子配列を破壊するような洗浄は好ましくない。また、後の(3)の“焼成工程”で副生成塩などが焼成除去できる場合は、この洗浄工程を省略することができる。

【0067】「乾燥工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて行う工程であって、後の(3)の“焼成工程”における焼成効率を上げるために、前記「熟成工程」で得られた前駆体を含む溶液または前記「分離工程」で分離した前駆体あるいは前記「洗浄工程」で洗浄した前駆体を乾燥(例えば80°Cで24時間以上の乾燥)をさせる工程であるが、この工程も省略することができる。

【0068】本発明の製造方法によれば、特に、前記(2)の前駆体を生成させる熟成工程、および、この熟成工程により均一化した前駆体の粒子配列を維持しつつ、溶媒成分を除去する焼成工程を組み合わせることにより、前記したとおり、本発明に係る多孔体、即ち、“中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない”特徴を有する多孔体が得られる、という顕著な作用効果が生ずる。

【0069】上記作用効果について、原料として例えは硫酸アルミニウムを用い、アンモニアによりpHを3.8にすることで調製された“アルミナ系多孔体(本発明の第1の多孔体：海綿状構造のアルミナ系多孔体)”を例に挙げて、説明する。この場合、熟成することにより、前駆体として均一なアンモニウムみょうばん[NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O]の粗大結晶が生成する。そして、この前駆体は均一であるため、焼成により均一に水や硫酸アンモニウムの分解脱離[つまり、みょうばん[Al₂(SO₄)₃ · 12H₂O]または中間体[NH₄Al₃(SO₄)₂(OH)₆]の分解]が進行する。このようにして800°Cで焼成することで、海綿状の形態を持った非晶質な多孔体が生成され、かつ中心細孔径9.3nmのメソ細孔が形成される(後記実施例1参照)。なお、さらに900°Cまたは1000°Cの焼成では、海綿状の形態を持った非晶質な状態から均一にγ-アルミナの核が生成され、更には結晶成長して均一なサイズの粒子が生成し、その間隙として例えば中心細孔径14.9nm, 16.7nmのメソ細孔が形成され、本発明の第2の多孔体が得られる(後記実施例2-1参照)。

【0070】前記作用効果について、原料として硫酸アルミニウムと硝酸ランタンを用い、アンモニアによりpHを8.8にすることで調製された次のアルミナ系多孔体を例に挙げて、さらに説明する。

「アルミナ系多孔体：1molAl₂O₃-0.025molLa₂O₃」(本発明の第2の多孔体)

この場合、熟成により、前駆体として均一なベーマイトゲルが生成する。そして、この前駆体が均一であるため、焼成により均一に水の分解脱離[つまり、ベーマイトの分解]が進行して均一なサイズの結晶性アルミナとなり、その粒子の間隙として、例えば、中心細孔径：4.3nm, 7.5nm, 12.2nm, 15.1nm, 18.0nm, 21.5nm, 26.0nmのメソ細孔が形成され、本発明の第2の多孔体が得られる(後記実施例2-8参照)。

【0071】ここで、本発明の第1および第2の多孔体を得る好ましい実施形態について説明するが、本発明は、以下の手段に限定されるものではない。

【0072】本発明の第1の多孔体を得るには、pH3~4.5の範囲でアルミニウム塩水溶液からアルミニウム成分の少なくとも一部を沈殿させ、該沈殿を含む水溶液を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持して前駆体を生成させ、この前駆体を焼成する際、前駆体中の粒子配列を維持しつつ水分を除去し、非晶質とするのが好ましい。

【0073】また、本発明の第2の多孔体を得るには、熱分解により酸化物となる組成物を飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で所定時間保持、熟成して前駆体を生成させ、この前駆体を焼成する際、同じく前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去し、酸化物するのが好ましい。

【0074】[本発明に係る排ガス浄化用触媒の実施の

形態] 本発明に係る排ガス浄化用触媒は、前記したとおり、担体と、該担体に担持した貴金属とを含む排ガス浄化用触媒において、この担体の少なくとも一部に、前記本発明に係る多孔体(前記本発明の第1の多孔体、前記本発明の第2の多孔体を含む)を用いるものである。また、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、担体(本発明に係る多孔体)の表面近傍に貴金属が濃化して担持されており、これにより、通常の貴金属担持法によって、担体表面における貴金属の高濃度担持を可能にしている。

【0075】ここで言う貴金属とは、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、銀(Ag)、金(Au)などを言い、貴金属の担持方法は、貴金属の硝酸塩、酢酸塩または塩化物等を使用し、本発明に係る多孔体を担体または担体の一部として、これに直接、吸着担持または含浸担持する方法や、該担体を単独もしくは他の助触媒や担体と混合スラリー化してモノリス基材にコートしたものに、吸着担持または含浸担持する方法をとることができる。貴金属の担持量は、いずれの貴金属でも、担体100gに対して、0.1~40gが好ましく、特に0.5~20gが好ましい。モノリス基材にコートした場合においては、体積1リットル当たり0.1~30gが好ましく、特に0.3~15gが好ましい。貴金属が30gよりも多くても活性は向上せず、その有効利用は困難ない。また、貴金属の担持量が0.1gより少ないと、実用上十分な活性が得られない。

【0076】こうして得た排ガス浄化触媒は、本発明に係る多孔体の特徴を有するがために、下記のように高温における貴金属の粒成長が抑制されて触媒性能劣化が抑制され、また、細孔内で効率的に酸化還元反応(浄化反応)が進行する。貴金属は、その担持場である細孔の中心細孔径がメソ細孔領域にあるために、より高分散に、安定に担持され、かつ、該細孔の分布がシャープであるために、さらに均一に担持される。このため、高温において貴金属の粒成長の起点が発生しにくく、粒成長が抑制され、触媒性能劣化が抑制される。

【0077】また、このようなメソ細孔領域の細孔内を分子などが拡散する際には、分子が細孔壁に衝突しながら移動するKundsen拡散が支配的となる。メソ細孔領域より大きな細孔の場合には、分子同士の衝突が支配的となって細孔壁との接触は減少することになる。つまり、このようなメソ細孔領域の細孔の少なくとも一部が、さらに三次元の網目状に連なり、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有しているため、細孔中を通過する排ガス中の未燃HCやCO、NO_xなどが、細孔壁に担持された貴金属上で効率的に反応しながら拡散して浄化される。

【0078】さらに、本発明に係る多孔体が、実質的に繊維状構造を有しないために、上記に加えてさらに、下記に示すように貴金属の凝集が起こりにくく、高温における貴金属の粒成長が抑制されて高温耐久性に優れた排

ガス浄化用触媒となる。つまり、担体を構成する粒子が纖維状である場合には、貴金属が高分散に担持されたとしても、纖維方向に沿ってある結晶面が存在するために、同一結晶面内に貴金属が担持される割合が高くなり、かつ、担体粒子の同一結晶面内に担持された貴金属は、異なる結晶面に担持された貴金属に比べて凝集しやすい。しかし、前記本発明の第2の多孔体の場合、この多孔体を構成する粒子はアスペクト比が3以下の粒子形状を持つために、結晶面は粒子サイズに制限されており、貴金属の担持された結晶面も制限されるため、凝集が起こりにくい。このため、高温における貴金属の粒成長が抑制されるものである。また、担体を構成する粒子が非晶質である場合には、貴金属が高分散に担持されたとしても、貴金属が保持される結晶面が存在しないために、貴金属粒子が担体表面を容易に移動して、凝集しやすい。しかし、前記本発明の第1の多孔体の場合、この多孔体を形成する粒子が非晶質であっても、海綿状構造であり、細孔が四面で構成されるために、貴金属粒子は細孔内に安定に保持され、凝集しにくい。このため、高温における貴金属の粒成長が抑制されるものである。

【0079】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、これらの記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲を逸脱しない範囲において、適宜変更することができる。

【0080】

【実施例】次に、本発明に係る多孔体およびその製造方法、並びに、本発明に係る排ガス浄化用触媒の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において、100°C以上で熱成する場合、“熱成工程中の()内の気圧”は、所定熱成温度における“飽和水蒸気圧”を示す。

【0081】〈実施例1：第1の多孔体(海綿状構造の多孔体)の実施例〉1リットルのイオン交換水に硫酸アルミニウム0.21molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水を48g加えてpH3.8として沈殿物を得た。この沈殿物を120°C(2気圧)で2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、800°Cで大気中で5時間焼成した。得られたアルミナ多孔体(800°C焼成品)は、非晶質であった。

【0082】得られたアルミナ多孔体(800°C焼成品)の細孔分布曲線から、極大値を示す細孔直径である「中心細孔径」を求め、また、メソ細孔容積(細孔径2~100nmの領域の細孔の容積)に対する「中心細孔径±5nm以内の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各測定結果を表1に示す。(なお、細孔分布曲線は、PMI社製のPMIポロシメータを使用して測定した。)

【0083】図2の写真Aは、上記実施例1で得られた“800°C焼成品”的TEM像である。(なお、写真Aの寸

法：1.5cmは、50nmに相当する。)

写真Aから、実施例1で得られた“非晶質であることを特徴とする800°C焼成品のアルミナ多孔体”は、海綿状に均一な細孔が存在する特殊な構造を有していることがわかる。

【0084】〈実施例2：第2の多孔体(アルミナ系多孔体)の実施例〉以下の実施例2(実施例2-1~実施例2-18)は、本発明の第2の多孔体のうち、アルミナ系多孔体の実施例である。

【0085】〈実施例2-1〉前記実施例1は、800°Cで焼成したものであるが、この実施例2-1では、この焼成温度を900°C、1000°Cとしたものであり、この点以外は、前記実施例1と同じ方法でアルミナ多孔体を得た。得られたアルミナ多孔体は、900°C焼成品および1000°C焼成品ともγ-アルミナであった。得られたアルミナ多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5nm以内の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表1に示す。また、得られたアルミナ多孔体のTEM写真(TEM像を示す写真)から任意に選出した50個の粒子(多孔体を構成する粒子)の「アスペクト比」を求めたところ、うち48個(96%)の粒子の「アスペクト比」は全て3以下であった。さらに、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0086】〈比較例1〉前記実施例1、実施例2-1では、前駆体として、みょうばんを経由していると推察されることから、比較のため、原料水溶液として“みょうばん水”を使用した例を挙げる。即ち、この比較例1では、表1に示すように、水49gにみょうばん(試薬)8.9gを添加し、これを原料水溶液とした。そして、この原料水溶液(みょうばん水)を、前記実施例1、実施例2-1と同様、120°C(2気圧)で2時間熟成した。その後、洗浄せずに所定温度(800°C、1000°C)で、大気中で5時間焼成した。得られたアルミナ多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5nm以内の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表1に示す。

【0087】比較例1のアルミナ多孔体は、焼成していても非晶質とはならず、800°C焼成品では、γ-アルミナ(一部未分解の硫酸アルミニウム)であり、TEM観察の結果からも、前記実施例1の800°C焼成品(第1の多孔体)のような海綿状の特殊な構造は有していないかった。また、比較例1の1000°C焼成品でも、γ-アルミナであったが、TEM観察の結果から、多孔体を構成する粒子の形状は均一とは言いがたく、前記実施例2-1(第2の多孔体)とも形状は全く異なっていた。更に、比較例1の800°C焼成品および1000°C焼成品はいずれも、その細孔分布は、実施例1、実施例2-1の多孔体のようにシャープではないことがわかった。

【0088】

【表1】

[表1 実施例1, 実施例2-1, 比較例1]

	多孔体の製造条件					得られた多孔体の物性			
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	洗浄	焼成(5hr)	結晶相	中心細孔径 $\pm 5\text{nm}$ (*1)	± 5nm(*1)	± 3nm(*2)
実施例1	硫酸アルミニウム: 0.21mol 25%アンモニア水: 48g pH: 8.8	120°C (2気圧) 2時間	有	800 °C	非晶質	9.3 nm	99 %	90 %	
実施例2-1	同上	同上	同上	有 800 °C 1000 °C	γ相 γ相	14.9 nm 16.7 nm	94 % 96 %	87 % 88 %	
比較例1	みょうばん: 8.9g 水: 49g	—	同上	なし	800 °C 1000 °C	γ相(硫酸 アルミニウム) γ相	16.9 nm 13.6 nm	65 % 63 %	47 % 54 %

(注) : (*1) 「 $\pm 5\text{nm}$ 」→「中心細孔径 $\pm 5\text{nm}$ 」の細孔容積が占める割合(%)
 : (*2) 「 $\pm 3\text{nm}$ 」→「中心細孔径 $\pm 3\text{nm}$ 」の細孔容積が占める割合(%)

【0089】表1から、熟成した後に800°Cで焼成して得られたアルミナ多孔体(実施例1のアルミナ多孔体)は、中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、かつ細孔分布がシャープであることがわかる。また、写真Aから、前記したとおり、海綿状に均一な細孔が存在する特殊な構造を有していることがわかる。また、さらに高い温度(900°C, 1000°C)で焼成したアルミナ多孔体(実施例2-1のアルミナ多孔体)では、非晶質であることを特徴とする海綿状の形態から均一なサイズのγ-アルミナ粒子が生長し、その間隙に均一な細孔が形成されたものである。これもまた、表1から、中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、かつ細孔分布がシャープであることがわかる。この900°C焼成品、1000°C焼成品は、前記実施例2-1の項で記載したとおり、多孔体を構成するγ-アルミナ粒子のアスペクト比は、3以下であることがTEM観察の結果わかった。

【0090】これに対して、比較例1の800°C焼成品では、前記したとおり、γ-アルミナ(一部未分解の硫酸アルミニウム)であり、TEM観察の結果からも、前記実施例1の800°C焼成品(第1の多孔体)のような海綿状の特殊な構造は有していないかった。また、比較例1の1000°C焼成品でも、γ-アルミナであったが、TEM観察の結果から、多孔体を構成する粒子の形状は均一とは言いがたく、前記実施例2-1(第2の多孔体)とも形状は全く異なっていた。更に、表1から明らかなように、比較例1の800°C焼成品及び1000°C焼成品はいずれも、その細孔分布は、実施例1, 実施例2-1の多孔体のようにシャープではないことがわかった。

【0091】〈実施例2-2〉1リットルのイオン交換水に硫酸アルミニウム0.21molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水を85.7g加えてpH8.8として沈殿物を得た。この沈殿物を120°C(2気圧)で2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(800°C, 900°C, 1000°C)で、大気中で5時間焼成した。得られたアルミナ多孔体は、800°Cおよび900°C焼成品；γ-アルミナ、1000°C焼成品；γ-アルミナ(副相；α相)であった。ここで、副相とは、主たる結晶相以外の結晶相をいう(→以下の記載も同じ)。

【0092】得られたアルミナ多孔体の細孔分布曲線から、前記実施例1と同様、極大値を示す細孔直径である「中心細孔径」を求め、また、メソ細孔容積(細孔径2~100nmの領域の細孔の容積)に対する「中心細孔径 $\pm 5\text{nm}$ 以内の領域、中心細孔径 $\pm 3\text{nm}$ 以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各測定結果を表2に示す。また、得られたアルミナ多孔体のTEM写真(TEM像を示す写真)から任意に選出した50個の粒子(多孔体を構成する粒子)の「アスペクト比」を求めたところ、うち48個(96%)の粒子の「アスペクト比」は全て3以下であった。さらに、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0093】〈実施例2-3〉前記実施例2-2における熟成[120°C(2気圧)で2時間]を“150°C(5気圧)で2時間”行ったこと以外は、前記実施例2-2と同じ方法でアルミナ多孔体を得た(焼成温度：800°C, 1000°C)。得られたアルミナ多孔体は、800°C焼成品；γ-アルミナ、1000°C焼成品；γ-アルミナ(副相；α相)であった。得られたアルミナ多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径 $\pm 5\text{nm}$ 以内の領域、中心細孔径 $\pm 3\text{nm}$ 以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表2に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0094】〈実施例2-4〉前記実施例2-2における熟成[120°C(2気圧)で2時間]を“180°C(10気圧)で2時間”行ったこと以外は、実施例2-2と同じ方法でアルミナ多孔体を得た(焼成温度：800°C, 1000°C)。得られたアルミナ多孔体は、800°C焼成品；ベーマイト(前駆体)、1000°C焼成品；γ-アルミナ(副相；α相)であった。得られたアルミナ多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径 $\pm 5\text{nm}$ 以内の領域、中心細孔径 $\pm 3\text{nm}$ 以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表2に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0095】上記実施例2-4と前記実施例2-2との対比

から、熟成条件が厳しくなるに従って、アルミナ多孔体の前駆体であるベーマイトの分解温度が上昇する傾向にある。焼成工程のコストを考慮すると、これ以上の熟成は、あまり好ましくないことがわかる(→後記表2参照)。

【0096】〈実施例2-5〉前記実施例2-2における原料[硫酸アルミニウム: 0.21mol]を“硝酸アルミニウム 0.42mol”とし、沈殿生成における[pH 8.8]を“pH 8.5”としたこと以外は、前記実施例2-2と同じ方法でアルミナ多孔体を得た(焼成温度: 800°C, 900°C)。得られ

[表2 実施例2-2~実施例2-5]

	多孔体の製造条件	得られた多孔体の物性							
		原料水溶液	沈殿生成	熟成	洗浄	焼成(5hr)	結晶相(副相)	中心細孔径	±5nm(*1)
実施例2-2	硫酸アルミニウム: 0.21mol 硝酸アルミニウム: 0.42mol pH: 8.8	25%アンモニア水: 85.7g pH: 8.5	120°C (2気圧) 2時間	有	800 °C 900 °C 1000 °C	γ相 γ相 γ相(α相)	8.1 nm 13.9 nm 14.2 nm	93 % 88 % 85 %	89 % 82 % 80 %
実施例2-3	同上	同上	150°C (5気圧) 2時間	有	800 °C 1000 °C	γ相 γ相(α相)	7.3 nm 15.8 nm	83 % 78 %	68 % 62 %
実施例2-4	同上	同上	180°C (10気圧) 2時間	有	800°C(*3) 1000 °C	ベーマイト γ相(α相)	— 15.2 nm	— 70 %	— 59 %
実施例2-5	硝酸アルミニウム: 0.42mol pH: 8.5	25%アンモニア水: 85.7g pH: 8.5	120°C (2気圧) 2時間	有	800 °C 900 °C	γ相 γ相	8.1 nm 11.8 nm	97 % 92 %	93 % 88 %

(注): (*1)「±5 nm」→“中心細孔径±5 nm”的細孔容積が占める割合(%)
 (*2)「±3 nm」→“中心細孔径±3 nm”的細孔容積が占める割合(%)
 (*3)「焼成: 800°C」→前駆体の焼成温度

【0098】〈実施例2-6〉1リットルの水に、表3に示すように、硫酸アルミニウム0.2molと硝酸ランタン0.01molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水83.6gを加えてpH 8.8として沈殿物を得た。これを30°C(1気圧)で24時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(800°C, 1050°C)で、大気中5時間焼成してアルミナ系多孔体を得た。得られたアルミナ系多孔体は、800°C焼成品でγ-アルミナ、1050°C焼成品でγ-およびθ-アルミナ(副相; α相、ランタンアルミネート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表3に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0099】〈実施例2-7〉前記実施例2-6における熟成[30°C(1気圧)で24時間]を“80°C(1気圧)で2時間”行ったこと以外は、実施例2-6と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度: 800°C, 1050°C)。得られたアルミナ系多孔体は、800°C焼成品でγ-アルミナ、1050°C焼成品でγ-およびθ-アルミナ(副相; α相、ランタンアルミネート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表3に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

たアルミナ多孔体は、いずれもγ-アルミナであった。得られたアルミナ多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表2に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0097】

【表2】

【0100】〈実施例2-8〉前記実施例2-6における熟成[30°C(1気圧)で24時間]を“120°C(2気圧)で2時間”行ったこと以外は、実施例2-6と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度: 200°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°C)。得られたアルミナ系多孔体の構造は、200°C焼成品；ベーマイト(前駆体)、600~1050°C焼成品；γ-アルミナ、1100°C焼成品；γ-アルミナ(副相; θ相)、1200°C焼成品；θ-アルミナ(副相; α相)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表3に示す。

【0101】図3の写真Bは、上記実施例2-8で得られた“1000°C焼成品”的TEM像である。(なお、写真Bの寸法; 1.5cmは、50nmに相当する。) 前駆体であるベーマイト(200°C焼成品)は、平滑な表面を有しており、多孔体構造になっていないが、1000°Cで焼成することにより、ベーマイトが分解してγ-アルミナとなり、写真Bのように、アスペクト比: 3以下のγ-アルミナの粒子が疎に凝集してメソ細孔を成していることがわかる。

【0102】上記実施例2-6と前記実施例2-7、実施例2-8との対比から、熟成条件を厳しくするにしたがって添加成分であるランタンの均一化と、前駆体の粒子配列の均一化が進行し、耐熱性と細孔分布が向上する(→後記表3参照)。この事実を考慮すると、熟成温度としては“100°C以上”が好ましいことがわかる。

【0103】〈実施例2-9〉前記実施例2-8は、原料水溶液中の硝酸ランタンを0.01molとし、25%アンモニア水83.6gを加えてpH8.8としたものであるが、この実施例2-9では、原料水溶液中の硝酸ランタンを0.006molとし、25%アンモニア水82.8gを加えてpH8.8としたこと以外は、実施例2-8と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度：800°C, 1000°C, 1200°C)。得られたアルミナ系多孔体は、800°Cおよび1000°C焼成品；γ-アルミナ、1200°C焼成品；θ-アルミナ(副相ランタンアルミニート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5nm以内の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表3に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0104】上記実施例2-9は、前記実施例2-8に比べて、アルミナの高温相であるα相への変態が進行していることから(→後記表3参照)、耐熱性の面で第二成分“ランタナ”的添加量は、アルミナ1molに対して0.015mol以上が好ましい。

【0105】〈実施例2-10〉前記実施例2-8において

〔表3 実施例2-6～実施例2-10〕

	多孔体の製造条件					得られた多孔体の物性			
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	洗浄	焼成(5hr)	結晶相(副相)	中心細孔径	±5nm(*1)	±3nm(*2)
実施例2-6 硝酸ランタン：0.01mol pH：8.8	25%TMS-A水：83.6g 24時間	30°C (1気圧) 有	800°C 1050°C 1200°C 24時間	γ相 γ, θ相(α相 ランタンアルミニート)	7.8 nm 12.6 nm	89 % 86 %	79 % 76 %		
実施例2-7 同上	同上	同上	800°C (1気圧) 25時間	800°C 1050°C	γ相 γ, θ相(α相 ランタンアルミニート)	8.0 nm 14.2 nm	90 % 95 %	85 % 88 %	
実施例2-8 同上	同上	同上	120°C (2気圧) 2時間	有	200°C(*3) 600°C 800°C 900°C 1000°C 1050°C 1100°C 1200°C	ペーマイト γ相 γ相 γ相 γ相 γ相 γ相(θ相) θ相(α相)	4.3 nm 7.5 nm 12.2 nm 16.1 nm 18.0 nm 21.5 nm 26.0 nm	95 % 94 % 90 % 82 % 82 % 80 % 88 %	91 % 91 % 82 % 86 % 86 % 83 % 81 %
実施例2-9 硝酸ランタン：0.006mol pH：8.8	25%TMS-A水：82.8g 同上	同上	800°C 1000°C 1200°C	γ相 γ相 αおよびθ相	8.4 nm 15.6 nm 27.2 nm	85 % 93 % 82 %	91 % 86 % 76 %		
実施例2-10 硝酸ランタン：0.02mol pH：8.8	25%TMS-A水：85.7g 同上	同上	800°C 1000°C 1200°C	γ相 γ相 θ相(ランタン アルミニート)	8.8 nm 15.9 nm 26.1 nm	88 % 82 % 86 %	90 % 85 % 78 %		

(注)：(*1)「±5nm→「中心細孔径±5nm」の細孔容積が占める割合(%)」

(*2)「±3nm→「中心細孔径±3nm」の細孔容積が占める割合(%)」

(*3)「焼成：200°C→前躯体の焼成温度」

【0108】〈実施例2-11〉1リットルの水に、表4に示すように、硝酸アルミニウム0.4molと硝酸ランタン0.01molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水83.6gを加えてpH8.5として沈殿物を得た。これを120°C(2気圧)で2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(600°C, 800°C, 1050°C, 1200°C)で、大気中5時間焼成してアルミナ系多孔体を得た。得られたアルミナ系多孔体は、600～1050°C焼成品；γ-アルミナ、1200°C焼成品；θ-アルミナであった。特に、1200°C焼成においてもα化が見られず、耐熱性が高かった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5nm以内

て、原料水溶液中の硝酸ランタンを0.02molとし、25%アンモニア水85.7gを加えてpH8.8としたこと以外は、実施例2-8と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度：800°C, 1000°C, 1200°C)。得られたアルミナ系多孔体は、800°Cおよび1000°C焼成品；γ-アルミナ、1200°C焼成品；θ-アルミナ(副相ランタンアルミニート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5nm以内の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表3に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0106】実施例2-10は、前記実施例2-8に比べ、アルミナのα相への変態が抑制され、耐熱性は向上しているが、新たにランタンアルミニートが生成したため、比表面積は低下する特徴を有する。高比表面積が必要な場合には、第二成分“ランタナ”的添加量は、アルミナ1molに対して0.05mol以下が好ましい。

【0107】

【表3】

の領域、中心細孔径±3nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表4に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0109】〈実施例2-12〉前記実施例2-11において、原料水溶液中の硝酸ランタンを0.02molとし、25%アンモニア水85.7gとしたこと以外は、実施例2-11と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度：600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C)。得られたアルミナ系多孔体は、600～1000°C焼成品；γ-アルミナ、1200°C焼成品；θ-アルミナ(副相ランタンアルミニート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1

と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表4に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0110】〈実施例2-13〉前記実施例2-11において、原料水溶液中の〔硝酸ランタン：0.01mol〕にかえて“四塩化チタン：0.005mol”を用い、25%アンモニア水を83gを加えてpHを8.4とし、熟成後に洗浄を行わなかったこと以外は、実施例2-11と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度：800°C)。得られたアルミナ系多孔体は、 γ -アルミナであった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値

【表4 実施例2-11～実施例2-13】

	多孔体の製造条件					得られた多孔体の物性			
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	洗浄	焼成(5hr)	結晶相(副相)	中心細孔径	±5nm(*1)	±3nm(*2)
実施例 2-11 硝酸ランタン：0.4 mol 硝酸カッタン：0.01 mol pH: 8.5	25%ランタン水：83.6g 120°C (25E) 2時間	有	600 °C 800 °C 1050 °C 1200 °C	γ 相 γ 相 γ 相 θ 相	6.5 nm 8.0 nm 12.8 nm 16.7 nm	98 % 98 % 98 % 97 %	96 % 94 % 94 % 94 %		
実施例 2-12 硝酸ランタン：0.4 mol 硝酸カッタン：0.02 mol pH: 8.5	25%ランタン水：85.7g 同上	有	600 °C 800 °C 1000 °C 1200 °C	γ 相 γ 相 γ 相 θ 相(ランタン アルミニート)	6.9 nm 8.4 nm 11.0 nm 23.4 nm	98 % 98 % 83 % 70 %	96 % 97 % 69 % 51 %		
実施例 2-13 硝酸ランタン：0.4 mol 四塩化チタン：0.005mol pH: 8.4	25%ランタン水：83g 同上 なし	800 °C	γ 相	10.4 nm	83 %	86 %			

(注)：(*1)「±5 nm」→「中心細孔径±5 nm」の細孔容積が占める割合(%)
(*2)「±3 nm」→「中心細孔径±3 nm」の細孔容積が占める割合(%)

【0113】〈比較例2-1〉前記実施例2-6で熟成を行わなかったこと以外は、前記実施例2-6と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た(焼成温度：800°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°C)。得られたアルミナ系多孔体は、800°C焼成品； γ -アルミナ、1000°C焼成品； γ -および θ -アルミナ、1050°C焼成品； θ -アルミナ、1100°C焼成品； θ -アルミナ(副相；ランタンアルミニート)、1200°C焼成品； α -および θ -アルミナ(副相；ランタンアルミニート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表5に示す。

【0114】〈比較例2-2〉比較例2-2は、従来の「pHスウェーリング法によるアルミナの例」である。なお、アルミナの耐熱性を高めるためにランタナの添加が必要である。しかし、pHスウェーリング法では、合成時にランタナを添加することはできないので、後記するように、アルミナ合成後、含浸によりランタナを添加した。

【0115】比較例2-2では、硫酸アルミニウムを1リットルのイオン交換水に溶解し、90°Cに加温した。次に、別の容器のイオン交換水1リットルを95°Cとし、先に調製した硫酸アルミニウム溶液を0.6リットル加え、攪拌しながら25%アンモニア水246mLを加え、pH 9

を表4に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0111】前記実施例2-12は、前記実施例2-11と同様、アルミナの α 相への変態は抑制され、耐熱性は向上しているが、新たにランタンアルミニートが生成したため、比表面積は低下する特徴を有する。高比表面積が必要な場合には、第二成分“ランタナ”的添加量は、アルミナ1molに対して0.05mol以下が好ましい。また、前記実施例2-13は、第二成分として“チタン”を用いた例であるが、このように第二成分がチタンであっても、本発明の第2の多孔体を得ることができる。

【0112】

【表4】

とした。15分後、1段目の操作として、硫酸アルミニウム溶液0.1リットルを加えてpH 4とし、2分後、25%アンモニア水45mLを加えてpH 9とした。

【0116】この一段目の操作を85~95°Cに保ちながら、3分後に1段目と同じ操作を繰り返した。10段目のスラリーを沪過し、洗浄して硫酸根を除いた後、500°Cで3時間焼成してアルミナを得た。(この時、アルミナ系多孔体を構成する粒子は、アスペクト比が5以上の纖維状を成していた。)

このようにして得たアルミナ0.2molを硝酸ランタン0.01molの溶解している300mLのイオン交換水に浸漬し、含浸担持後、乾燥して500°Cで2時間焼成したものを800°C, 900°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°Cの各温度で大気中、5時間焼成して試料とした。

【0117】各温度で熱処理されたアルミナは、800°Cおよび900°C焼成品； γ -アルミナ、1000°Cおよび1050°C焼成品； γ -アルミナ(副相； θ 相)、1100°C焼成品； θ -アルミナ(副相； α 相)、1200°C焼成品； α -および θ -アルミナ(副相；ランタンアルミニート)であった。得られたアルミナ系多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表5に示す。また、前記実施例2-2と同様、得られたアルミナ系多孔体のTEM写真(TE

M像を示す写真)から任意に選出した50個の粒子(多孔体を構成する粒子)の「アスペクト比」を求めたところ、うち25個(50%)の粒子の「アスペクト比」は全て3.54(=5/√2)以上であった。このことから、比

較例2-2で得られたアルミナ系多孔体を構成する粒子のアスペクト比は5以上であると言える。

【0118】

【表5】

〔表5 比較例2-1, 比較例2-2〕

原料水溶液	多孔体の製造条件			得られた多孔体の物性			
	沈殿生成	熟成	焼成 5hr	結晶相(副相)	中心細孔径 ± 5nm(*1)	± 3nm(*2)	
比較例 2-1 硫酸アミニウム: 0.2 mol 硫酸ランタン: 0.01mol pH: 8.8	25%アンモニア水: 83.6g [熟成を行はず]	800°C 1000°C 1050°C 1100°C 1200°C	γ相	9.0 nm	65 %	52 %	
			γおよびθ相	14.8 nm	63 %	50 %	
			θ相	21.3 nm	60 %	50 %	
			(ランタンミネート)	23.1 nm	55 %	51 %	
			αおよびθ相 (ランタンミネート)	29.5 nm	46 %	40 %	
比較例 2-2 〔pHスティング法によるアルミナ〕		800°C 900°C 1000°C 1050°C 1100°C 1200°C	γ相	12.8 nm	56 %	37 %	
			γ相	13.3 nm	55 %	42 %	
			γ相(θ相)	14.4 nm	50 %	32 %	
			γ相(θ相)	18.5 nm	48 %	25 %	
			θ相(α相)	21.4 nm	38 %	22 %	
			αおよびθ相 (ランタンミネート)	40.0 nm	20 %	10 %	

(注): (*1) 「± 5 nm」→[中心細孔径 ± 5 nm]の細孔容積が占める割合(%)

(*2) 「± 3 nm」→[中心細孔径 ± 3 nm]の細孔容積が占める割合(%)

【0119】上記表5より、熟成を行わない比較例2-1のアルミナ系多孔体では、細孔分布がシャープでないことが明らかである。また、アルミナの結晶相の安定性という意味でも、θ相、α相への変態の温度が低く、かつ、第二成分であるランタンとの反応生成物であるランタンアルミネートが検出されている(→1100°C焼成品、1200°C焼成品参照)。これに対して、熟成を行った前記実施例2-6、2-7、2-8(比較例2-1に対応する例)のアルミナ系多孔体では、前記表3から明らかなように、熟成により、中心細孔径がメソ細孔領域にあり、該細孔分布がシャープであり、かつ、アスペクト比が3以下の粒子が三次元的な網目状に連なった粒子間隙による細孔を持つ多孔体が得られるという作用効果が生じることだけでなく、アルミナの耐熱性に対しても作用することがわかる。

【0120】アルミナの耐熱性とは、アルミナの結晶相として、熱安定性の観点から、γ相がより高温まで維持され、α相が生成しにくいものの方がより耐熱性が高いものである。この観点からみると、前記実施例2-8のように、十分な熟成を行うことにより、前駆体の粒子配列の均一化による細孔分布のシャープさが向上するだけでなく、添加成分(ランタンなど)が均一に分散され、アルミナの耐熱性が向上することがわかる。

【0121】一方、従来の「pHスティング法によるアルミナの例」である比較例2-2では、前記表5より明らかなように、前記比較例2-1と同様、細孔分布がシャープでないことがわかる。また、比較例2-2のアルミナでは、その細孔分布曲線は、中心細孔径よりも大きい側に裾をひくような分布を持っており、その結果、メソ細孔容積に対して“中心細孔径 ± 5 nm以内の領域、または、中心細孔径 ± 3 nm以内の領域”の細孔容積の占める割合が低くなっていた。前記実施例1および前記実施例2(実施例2-1～実施例2-13)とは、明らかに異なる細孔分布であることがわかる。

【0122】さらに、比較例2-2のアルミナ系多孔体

は、実施例2-1～実施例2-13と異なり、その多孔体を構成する粒子の「アスペクト比」は、前述したように、TEM像の解析の結果、5以上であり、繊維状の形状をしていることが明らかである。また、アルミナの耐熱性という面から、前記実施例2-8の1200°C焼成品と比較すると、比較例2-2では、α-アルミナへの相変化が進行し、さらには、ランタンとの反応生成物であるランタンアルミネートが検出されており(前記表5参照)、耐熱性が劣っていることがわかる。

【0123】〈実施例2-14〉1リットルの水に硝酸アルミニウム0.4molと硝酸ランタン0.01molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水83.6gを加えてpH 8.5として沈殿物を得た。これを120°C(2気圧)で2時間熟成し、前駆体を含む水溶液を得、その後、この前駆体を含む水溶液から副生塩ができるだけ洗浄・除去した後、所定温度(400°C, 800°C, 1000°C)で、大気中5時間焼成してアルミナ系多孔体を得た。得られたアルミナ系多孔体は、400°C焼成品；γ-アルミナ(一部ベーマイトが残存)、800°Cおよび1000°C焼成品；γ-アルミナであった。得られたアルミナ系多孔体に対して、カンタクロム社製のPoremaster PM-60を用い、「中心細孔径」「中心細孔径 ± 5 nm以内の領域、中心細孔径 ± 3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」を求めた。また、「比表面積」を求め、表6にまとめて示す。

【0124】〈実施例2-15〉前記実施例2-14では、副生塩ができるだけ洗浄・除去した後、焼成したものであるが、この実施例2-15は、洗浄操作を行わないものである。即ち、熟成後、前駆体を含む水溶液を遠心分離して上澄液のみを除去し、得られた沈降物を所定温度(400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C)で焼成した。以上の点を除いて、前記実施例2-14と同一手段でアルミナ系多孔体を得た。得られたアルミナ系多孔体は、400°C焼成品；γ-アルミナ(一部ベーマイトが残存)、600～1000°C焼成品；γ-アルミナ、1200°C焼成品；θ-アル

ミナであった。このアルミナ系多孔体に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0125】〈実施例2-16〉この実施例2-16は、前記実施例2-14の洗浄を行わず、前駆体を含む水溶液をそのまま所定温度(400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C)で焼成してアルミナ系多孔体を得た例であり、その他は、前記実施例2-14と同じである。得られたアルミナ系多孔体は、400°C焼成品； γ -アルミナ(一部ベーマイトが残存)、600~1000°C焼成品； γ -アルミナ、1200°C焼成品； θ -アルミナ、ランタンアルミニネートであった。このアルミナ系多孔体に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0126】〈実施例2-17〉この実施例2-17は、前記実施例2-14において、原料水溶液中の硝酸アルミニウム0.4mol、硝酸ランタンを0.01molとする以外に、更に硝酸アンモニウムを1.23mol添加・混合して原料水溶液とし、アンモニア水を加えて沈殿させた後に熟成し、そして、洗浄を行わなかったこと以外は、前記実施例2-14と同じ方法でアルミナ系多孔体を得た。これは、積極的に副生塩を共存させて所定温度(800°C, 1000°C)で焼成した例である。得られたアルミナ系多孔体は、800°C焼成品、1000°C焼成品とも γ -アルミナであった。このアルミナ系多孔体に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0127】〈実施例2-18〉この実施例2-18は、前記実施例2-14において、原料水溶液中の硝酸アルミニウムを0.4mol、硝酸ランタンを0.01molとする以外に、さらに界面活性剤(ライオン社製の商品名“レオコン”)を30重量%(アルミナ比)添加・混合し、そして、前記実施例2-17と同じ考え方で、洗浄を行わず、副生塩以外に

更に上記界面活性剤を積極的に共存させて所定温度(800°C, 1000°C)で焼成した例である。得られたアルミナ系多孔体は、800°C焼成品、1000°C焼成品とも γ -アルミナであった。このアルミナ系多孔体に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0128】〈比較例2-3〉この比較例2-3は、前記実施例2-14と同じ方法で前駆体を合成するが、その後、界面活性剤(ライオン社製の商品名“レオコン”)を30重量%(アルミナ比)添加・混合する。続いて、この混合液を、ホモジナイザーを使用して強攪拌した後、所定温度(800°C, 1000°C)で焼成した例である。つまり、界面活性剤を添加・混合し強攪拌することにより、均一化した前駆体の配列を壊してしまう例である。得られた800°C焼成品、1000°C焼成品は、いずれも γ -アルミナであった。この焼成品に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0129】〈比較例2-4〉この比較例2-4は、前記実施例2-14(前記比較例2-3)と同じ方法で前駆体を合成するが、その後、灯油を30重量%(アルミナ比)添加・混合する。続いて、この混合液を、ホモジナイザーを使用して強攪拌した後、830°Cで噴霧燃焼させた例である。即ち、熟成により均一化した前駆体の配列を強攪拌により壊し、さらに、噴霧燃焼の急加熱による焼成条件下で(溶媒成分の除去および前駆体の分解の際に、粒子が凝集することができない焼成条件下)、酸化物とした例である。得られた830°C焼成品は γ -アルミナであった。この焼成品に対して、前記実施例2-14と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」「メソ細孔容積」「比表面積」を求める、表6に示した。

【0130】

【表6】

【表6 実施例2-14～実施例2-18、比較例2-3～比較例2-4】

	多孔体の製造条件(*1)			得られた多孔体の物性					
	洗浄	焼成(5hr)	焼成(熟成、洗浄)条件	結晶相(副相)	中心細孔径	±5nm(*2)	±3nm(*3)	メソ細孔容積	比表面積
実施例 2-14	洗浄操作 あり	400 ℃ 800 ℃ 1000 ℃	副生塩ができるだけ洗浄 除去し、焼成	γ相(α-γ) γ相 γ相	5.4 nm 8.6 nm 12.2 nm	99 % 99 % 94 %	88 % 87 % 94 %	0.286 cc/g 0.367 cc/g 0.338 cc/g	218 m ² /g 147 m ² /g 99 m ² /g
実施例 2-15	洗浄操作 なし	400 ℃ 600 ℃ 800 ℃ 1000 ℃ 1200 ℃	上澄液中に溶けている副 生塩を除出した後、焼成 (遠心分離で分離した沈澱 物を洗浄することなく、 焼成)	γ相(α-γ) γ相 γ相 γ相 θ相	5.7 nm 7.6 nm 9.2 nm 18.3 nm 17.8 nm	99 % 99 % 99 % 99 % 70 %	88 % 86 % 94 % 87 % 51 %	0.229 cc/g 0.283 cc/g 0.274 cc/g 0.277 cc/g 0.182 cc/g (34 m ² /g)	292 m ² /g 172 m ² /g 157 m ² /g 98 m ² /g
実施例 2-16	洗浄操作 なし	400 ℃ 600 ℃ 800 ℃ 1000 ℃ 1200 ℃	熟成後の沈殿物を含む液 をそのまま焼成 (水、副生塩と共に焼成)	γ相(α-γ) γ相 γ相 θ相、ラント アミドト	6.1 nm 7.5 nm 9.8 nm 13.5 nm 20.1 nm	93 % 95 % 85 % 81 % 70 %	93 % 92 % 89 % 83 % 51 %	0.282 cc/g 0.327 cc/g 0.332 cc/g 0.332 cc/g 0.201 cc/g (32 m ² /g)	284 m ² /g 199 m ² /g 153 m ² /g 107 m ² /g —
実施例 2-17	洗浄操作 なし	800 ℃ 1000 ℃	粗粒的に副生塩を共存さ せて熟成・焼成	γ相 γ相	10.1 nm 15.8 nm	83 % 91 %	72 % 81 %	0.372 cc/g 0.340 cc/g	158 m ² /g 90 m ² /g
実施例 2-18	洗浄操作 なし	800 ℃ 1000 ℃	副生塩以外のもの(*)を も共存させて熟成・焼成	γ相 γ相	11.2 nm 13.8 nm	94 % 80 %	86 % 71 %	0.381 cc/g 0.360 cc/g	150 m ² /g 88 m ² /g
比較例 2-3	洗浄操作 なし	800 ℃ 1000 ℃	均一化した前駆体の記列 をこわしたもの	γ相 γ相	10.2 nm 15.7 nm	70 % 65 %	54 % 46 %	0.441 cc/g 0.466 cc/g	164 m ² /g 65 m ² /g
比較例 2-4	洗浄操作 なし	830 ℃	均一化した前駆体の記列 をこわしたもの	γ相	5.3 nm 8.9 nm 23.8 nm	40 % 44 % 17 %	30 % 23 % 14 %	0.305 cc/g	—

(注) : (*1) 「沈殿生成」→25%アンモニア水 88.6 g, pH 8.8 「熟成」→120℃(2気圧)2時間

: (*2) 「±5 nm」→「中心細孔径±5 nm」の細孔容積が占める割合(%)

: (*3) 「±3 nm」→「中心細孔径±3 nm」の細孔容積が占める割合(%)

: (*) 面活性剤

【0131】表6から、次の(1)～(3)に示す事実が判明した。

(1) 比較例2-3に示すように、前駆体の粒子配列を強攪拌して破壊し、その状態を、界面活性剤を介在させて保持し、実施例2-16と同様に焼成すると、表6に示すように、細孔分布はブロードになった。このことから、前駆体の粒子配列を維持しつつ焼成することは、本発明に係る多孔体(細孔分布がシャープな多孔体)を得るために必要であることが明らかである。

【0132】(2) 比較例2-4に示すように、前駆体の粒子配列を強攪拌することにより該粒子配列を完全に破壊し、その上更に、前駆体の粒子配列を維持しつつ凝集できないように、噴霧して燃焼させると、メソ細孔領域の細孔分布曲線は、表6に示すように、1ピークではなくなり、そろった細孔は形成されず、細孔分布はシャープでなくなった。(比較例2-4では、メソ細孔領域の細孔分布曲線は、中心細孔径: 5.3nm, 8.9nm, 23.8nmの3点でブロードなピークがみられる。)

このことから、本発明に係る多孔体(細孔分布がシャープな多孔体)を得るために、「前駆体の粒子配列を維持しつつ水分を除去して凝集させる」ことが不可欠であることが明らかである。

【0133】(3) 比較例2-3および比較例2-4による上記(1)および(2)の事実からわかるように、「前駆体の粒子配列を維持する」とこと、「該粒子配列を維持しつつ、焼成により水分を除去して凝集させる」ことを、本発明に係る多孔体の製造方法を特定する事項として必須構成要素とする限り、

- ・実施例2-14のように、前駆体を含む水溶液から副生塩ができるだけ洗浄・除去する場合、

- ・実施例2-15のように、遠心分離して余剰水分を除去

する場合、

- ・実施例2-16のように、余剰水および副生塩の除去操作をしない場合、
- ・実施例2-17、実施例2-18のように、添加元素以外の、分解性の塩類(例えば硝酸アンモニウム)や界面活性剤が混在している場合、
- のいずれの場合であっても、本発明で目的とする所望の多孔体が得られ、本発明の範疇であることが明らかである。

【0134】〈実施例3；第2の多孔体(ジルコニア多孔体)の実施例〉600m lのイオン交換水にオキシ硝酸ジルコニウム(18wt%ZrO₂)溶液；273.2gを加えて原料水溶液とし、該原料水溶液に25%アンモニア水を55g加えて沈殿物を得た。この沈殿物を120℃(2気圧)で2時間熟成した後、および、113℃(1.6気圧)で同じく2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(400℃, 600℃)で大気中で5時間焼成した。得られたジルコニア多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0135】〈実施例4；第2の多孔体(チタニア多孔体)の実施例〉1000m lのイオン交換水に四塩化チタン0.3molを溶かして原料水溶液とし、該原料水溶液に25%アンモニア水を81.6g加えて沈殿物を得た。この沈殿物を120℃(2気圧)で2時間熟成した後、および、113℃(1.6気圧)で同じく2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(400℃, 600℃, 800℃)で大気中で5時間焼成した。得られたチタニア多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域

域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比2.3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0136】〈実施例5；第2の多孔体(マグネシア多孔体)の実施例〉1800m lのイオン交換水に、酢酸マグネシウム107gと硝酸アルミニウム379gを溶かして原料水溶液とし、該原料水溶液に25%アンモニア水を650g加えて沈澱物を得た。この沈澱物を120°C(2気圧)で2時間熟成した後、所定温度(850°C)で大気中で5時間焼成した。得られたマグネシウムアルミニウムスピネル多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0137】〈実施例6；第2の多孔体(酸化鉄多孔体)の実施例〉1000m lのイオン交換水に硝酸鉄0.4molを溶解して原料水溶液とし、該原料水溶液に25%アンモニア水を81.6g加えて沈澱物を得た。この沈澱物を120°C(2気圧)で2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(400°C, 600°C, 800°C)で大気中で5時間焼成した。得られたセリア多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

0°C, 600°C)で大気中で5時間焼成した。得られた酸化鉄多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0138】〈実施例7；第2の多孔体(セリア多孔体)の実施例〉1000m lのイオン交換水に硝酸セリウム0.3molを溶解して原料水溶液とし、該原料水溶液に25%アンモニア水を81.6g加えて沈澱物を得た。この沈澱物を120°C(2気圧), 113°C(1.6気圧)および80°C(1気圧)でそれぞれ2時間熟成した後、洗浄、乾燥し、所定温度(400°C, 600°C, 800°C)で大気中で5時間焼成した。得られたセリア多孔体に対して、前記実施例1と同様、「中心細孔径」「中心細孔径±5 nm以内の領域、中心細孔径±3 nm以内の領域の細孔容積の占める割合」を求め、各値を表7に示す。また、TEM観察の結果、アスペクト比3以下の粒子が疎に凝集してメソ細孔を形成していることがわかった。

【0139】

【表7】

【表7 実施例3～7】

多孔体組成	多孔体の製造条件				得られた多孔体の物性		
	原料水溶液	沈殿生成	熱成	焼成	中心細孔径 ±5nm(*1)	±3nm(*2)	
実施例 3 ZrO ₂	25%酢酸ジコウム (19wt%ZrO ₂) 273.2g	25%67%モニウム水：55g	120°C(2気圧), 2時間	400°C 600°C	10.2 nm 19.3 nm	66.1 % 44.5 %	48.6 % 33.1 %
			113°C(1.6気圧), 2時間	400°C 600°C	8.5 nm 20.5 nm	73.6 % 68.4 %	60.2 % 52.1 %
実施例 4 TiO ₂	四塩化チタン 0.3mol	25%67%モニウム水：81.6g	120°C(2気圧), 2時間	400°C 600°C 800°C	14.3 nm 17.9 nm 23.9 nm	77.1 % 61.8 % 55.9 %	59.4 % 48.5 % 42.5 %
			113°C(1.6気圧), 2時間	400°C 800°C	19.3 nm 21.8 nm	84.6 % 95.0 %	62.3 % 77.0 %
実施例 5 MgAl ₂ O ₄	酢酸マグネシウム 硝酸アルミニウム	25%67%モニウム水：650g	120°C(2気圧), 2時間	850°C	20.0 nm	83.2 %	70.1 %
実施例 6 Fe ₂ O ₃	硝酸鉄 0.4mol	25%67%モニウム水：81.6g	120°C(2気圧), 2時間	400°C 600°C	39.5 nm 64.3 nm	43.0 % 40.0 %	26.5 %
実施例 7 CeO ₂	硝酸セリウム 0.3mol	25%67%モニウム水：81.6g	120°C(2気圧), 2時間	400°C 600°C 800°C	14.5 nm 14.7 nm 14.8 nm	81.7 % 72.9 % 96.1 %	78.1 % 59.2 % 81.8 %
			113°C(1.6気圧), 2時間	400°C 600°C	23.2 nm 23.9 nm	79.1 % 80.8 %	56.9 % 58.3 %
			80°C(1気圧), 2時間	400°C	16.7 nm	85.4 %	65.7 %

(注) : (*1) 「±5nm」→「中心細孔径±5 nm」の細孔容積が占める割合(%)
(*2) 「±3 nm」→「中心細孔径±3 nm」の細孔容積が占める割合(%)

【0140】熟成して得たジルコニア多孔体(実施例3), チタニア多孔体(実施例4), マグネシア多孔体(実施例5), 酸化鉄多孔体(実施例6), セリア多孔体(実施例7)のいずれも、前記したとおり、アスペクト比が3以下(特にチタニア多孔体では2.3以下)の粒子が疎に凝集し、該粒子の間隙に細孔を有する多孔体が得られた。そして、前記表7から明らかのように、この細孔の中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目

構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない、という特徴を有する多孔体が得られることがわかった。

【0141】〈実施例8：排ガス浄化用触媒の実施例〉次の実施例8-1～実施例8-6は、本発明のアルミナ系多孔体を担体として使用した排ガス浄化用触媒に係る実施例である。なお、各実施例に対応する比較例を挙げ、比較例3-1～比較例3-6として、実施例8-1～実施例8-6の各実施例の後に併記した。

【0142】〈実施例8-1〉

・触媒A₁の調製

前記実施例2-8で得られた「800°C焼成品のアルミナ系多孔体」の粉末20gに、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用してPt(1g)/担体(120g)となるように貴金属を含浸担持し、乾燥後、500°Cで2時間大気焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して0.5~1mmのペレット形状とした(以下、この触媒を“触媒A₁”と略記する)。

・触媒A₂の調製

前記触媒A₁を、さらに1000°Cで5時間、“酸素3%／水3%／窒素”的混合ガスおよび“水3%／窒素”的混合ガスを5分間交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理後の触媒を“触媒A₂”と略記する)。

【0143】・触媒A₁、触媒A₂に対する昇温評価

触媒A₁または触媒A₂を固定床流通式の反応管に0.5gを詰め、ストイキ(4%，2秒周期の変動あり)条件のモデルガスを流通させ、昇温評価を行った。この昇温評価の結果、触媒A₁では、SV；25万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は「HC₅₀(249°C), NO₅₀(239°C), CO₅₀(239°C)」であった(後記表8参照)。一方、触媒A₂では、SV；25万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(436°C), NO₅₀(436°C), CO₅₀(430°C)」であった(後記表8参照)。

【0144】〈比較例3-1〉

・触媒a₁の調製

前記比較例2-2(従来のpHスウィング法によるアルミナ多孔体)で得られた「800°C焼成品であるアルミナ多孔体」の粉末20gに、前記実施例8-1と同様に、Pt(1g)/担体(120g)となるペレット形状の触媒を得た(以下、この触媒を“触媒a₁”と略記する)。

・触媒a₂の調製

上記触媒a₁を、前記実施例8-1と同様の方法で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理後の触媒を“触媒a₂”と略記する)。

【0145】・触媒a₁、触媒a₂に対する昇温評価

触媒a₁と触媒a₂について、前記実施例8-1と同様の方法で昇温評価を行った。その結果、触媒a₁では、SV；14万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(273°C), NO₅₀(252°C), CO₅₀(251°C)」であった(後記表8参照)。一方、触媒a₂では、SV；16万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(470°C), NO₅₀(467°C), CO₅₀(455°C)」であった(後記表8参照)。

【0146】前記実施例8-1の触媒A₁と前記比較例3-1の触媒a₁との“初期の触媒性能”を比較すると、触媒A₁では、触媒a₁に比べ、SVが約1.8倍という厳しい条件であっても、HC₅₀で24°C活性が高いことがわかる。触媒A₁および触媒a₁を、エレクトロンプローブマイクロアナリシス(EPMA)およびセカンダリーイオンマススペクトロスコピー(SIMS)で分析したところ

ろ、触媒A₁では、触媒a₁に比べて、Ptが担体の二次粒子の表面近傍に約2割程度濃化して担持されていた。この結果より、触媒A₁では、通常の含浸担持法によって、担体の表面におけるPtの高濃度担持が達成されるため、SVが厳しい条件であっても、初期の触媒性能が触媒a₁より高くなつたものである。

【0147】また、貴金属の表面濃化が実現されているために、通常、貴金属を增量して(EPMAなどで観察できる)表面近傍の貴金属濃度を上げる必要がなく、コスト面でもメリットがある。このような表面濃化の効果が顕著に現れるためには、1割以上の濃化が必要である。

【0148】また、耐久処理を行つた触媒A₂(実施例8-1)と触媒a₂(比較例3-1)との触媒性能を比較すると、触媒A₂では、触媒a₂に比べて、SVが約1.6倍という厳しい条件であっても、HC₅₀で34°C活性が高いことがわかる。これは、X線回析の結果、触媒A₂上のPt粒径が29.5nmであったのに対して、触媒a₂上のPt粒径が35.2nmと粒成長していたことから、SVが厳しい条件であっても、触媒A₂の耐久後の触媒性能が触媒a₂より高くなつたものである。さらに、触媒A₁では、Ptが表面に濃化して担持されており、Ptが粒成長し易い条件にあるにも関わらず、触媒A₂上のPtの粒成長が抑制されている。これは、中心細孔径がメソ細孔領域にあり、かつ細孔分布がシャープな担体がPtの粒成長を抑制する効果を持つことを示唆する結果であり、本発明のアルミナ系多孔体がPtの担体として優れていることがわかる。

【0149】〈実施例8-2〉

・触媒B₂の調製

前記実施例2-12で得られた「600°C焼成品であるアルミナ系多孔体」の粉末20gを担体として、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用してPt(1g)/担体(300g)となるように貴金属を含浸担持し、乾燥後500°Cで2時間大気焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して0.5~1mmのペレット形状とし、前記実施例8-1と同様の方法で、耐久処理を行つた(以下、この耐久処理を行つた触媒を“触媒B₂”と略記する)。

・触媒B₂に対する昇温評価

上記触媒B₂を固定床流通式反応管に2ccまたは1cc充填して、前記実施例8-1と同様の方法で、昇温評価した結果、触媒B₂では、SV；10万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は「HC₅₀(451°C), NO₅₀(442°C), CO₅₀(413°C)」であった(後記表8参照)。また、SV；20万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は「HC₅₀(466°C), NO₅₀(463°C), CO₅₀(416°C)」であった(後記表8参照)。

【0150】〈比較例3-2〉

・触媒b₂の調製

前記比較例2-2(従来のpHスウィング法によるアルミ

ナ多孔体)で得られた「800°C焼成品であるアルミナ多孔体」の粉末20gを担体として、前記実施例8-2と同様に、Pt(1g)/担体(300g)となるペレット形状の触媒を得、同じく前記実施例8-2と同様の方法で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒b₂”と略記する)。

・触媒b₂に対する昇温評価

触媒b₂に対して、前記実施例8-2と同様の方法で、昇温評価をした結果、触媒b₂は、SV; 10万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(461°C), NO₅₀(459°C), CO₅₀(425°C)」であった(後記表8参照)。また、SV; 20万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(509°C), NO₅₀(509°C), CO₅₀(439°C)」であった(後記表8参照)。

【O151】前記実施例8-2と前記比較例3-2から、同じSVでの耐久処理後の触媒性能を比較すると、触媒B₂は、触媒b₂に比べて、SV; 10万/hの場合、HC₅₀で10°C活性が高く、SV; 20万/hの場合、HC₅₀で43°C活性が高いことがわかる。X線回析の結果、触媒B₂上のPt粒径が27.8nmであったのに対して、触媒b₂上のPt粒径が35.2nmと粒成長していたことから、耐久処理後の触媒性能がB₂触媒で高くなつたものである。さらに、B₂触媒は、SVが10万/hから20万/hとなつた場合に、HC₅₀で15°C高温化したのに対して、b₂触媒では48°C高温化した。このことから、中心細孔径がメソ細孔領域にあり、かつ細孔分布がシャープな本発明のアルミナ系多孔体を担体とすることで、SV特性が優れた触媒を得られることがわかる。

【O152】〈実施例8-3〉

・触媒C₁の調製

前記実施例8-1において、パラジウム硝酸塩を使用してPd(2g)/担体(120g)となるようにしたこと以外は、実施例8-1と同様にして触媒を得た(以下、この触媒を“触媒C₁”と略記する)。

・触媒C₂の調製

上記触媒を、前記実施例8-1と同様の方法で、耐久処理を行つた(以下、この耐久処理を行つた触媒を“触媒C₂”と略記する)。

【O153】・触媒C₁、触媒C₂に対する昇温評価

触媒C₁および触媒C₂を、前記実施例8-1と同様の方法で昇温評価した結果、触媒C₁では、SV; 25万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(193°C), NO₅₀(163°C), CO₅₀(191°C)」であった(後記表8参照)。触媒C₂では、SV; 25万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(255°C), NO₅₀(248°C), CO₅₀(252°C)」であった(後記表8参照)。

【O154】〈比較例3-3〉

・触媒c₁の調製

前記比較例3-1において、パラジウム硝酸塩を使用してPd(2g)/担体(120g)となるようにしたこと以外は、

比較例3-1と同様にして触媒を得た(以下、この触媒を“触媒c₁”と略記する)。

・触媒c₂の調製

上記触媒c₁を、前記実施例8-3と同様の方法で、耐久処理を行つた(以下、この耐久処理を行つた触媒を“触媒c₂”と略記する)。

【O155】・触媒c₁、触媒c₂に対する昇温評価

触媒c₁及び触媒c₂を、前記実施例8-1と同様の方法で、昇温評価した結果、触媒c₁では、SV; 15万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(201°C), NO₅₀(160°C), CO₅₀(198°C)」であった(後記表8参照)。また、触媒c₂では、SV; 15万/hの条件下、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(273°C), NO₅₀(285°C), CO₅₀(263°C)」であった(後記表8参照)。

【O156】前記実施例8-3と比較例3-3から、初期の触媒性能を比較すると、触媒C₁は、触媒c₁に比べて、SVが約1.7倍という厳しい条件であつても、HC₅₀で8°C活性が高いことがわかる。触媒C₁と触媒c₁を、水素1%を含む窒素ガスで500°C、2時間還元して、酸化パラジウムを金属パラジウムとしてX線光電子分光法(XPS)で分析したところ、触媒c₁(比較例3-3)に比べて、触媒C₁(実施例8-3)では、Pdが担体の二次粒子の表面近傍に約3割程度濃化して担持されていたことから、SVが厳しい条件であつても、初期の触媒性能がc₁触媒(比較例3-3)より高くなつたものである。

(なお、先に示したPtの例では、エレクトロンプローブマイクロアナリシス(EPMA)により分析したが、ここでは、A1とPdのピークが重なるために、X線光電子分光法(XPS)という手段を取つた。)

【O157】また、Pt同様、ここでも貴金属の表面濃化が実現されているため、通常のように貴金属を增量して表面近傍の貴金属濃度を上げる必要がなく、コスト面でもメリットがある。このような表面濃化の効果が顕著に現れるためには、1割以上の濃化が必要であるが、ここではそれが十分である。

【O158】また、耐久処理後の触媒性能を比較すると、触媒C₂は、触媒c₂に比べて、SVが約1.7倍という厳しい条件であつても、HC₅₀で18°C活性が高いことがわかる。これは、X線回析の結果、触媒C₂上のPdO粒径およびPd粒径が触媒c₂より小さくシナリングが抑制されていたことから、SVが厳しい条件であつても、触媒C₂(実施例8-3)の耐久処理後の触媒性能が、触媒c₂(比較例3-3)より高くなつたものである。また、触媒C₂では、Pd(またはPdO)が粒成長し易い条件にあるにも関わらず、触媒C₂上のPd(PdO)の粒成長が抑制されていることから、中心細孔径がメソ細孔領域にあり、かつ細孔分布がシャープな本発明のアルミナ系多孔体は、Pdの担体としても優れていることがわかる。

【O159】〈実施例8-4〉

・触媒D₁の調製

前記実施例2-8で得られた「800°C焼成品であるアルミナ系メソ多孔体」の粉末100gと、セリアージルコニア固溶体60gと、炭酸ランタン20gとを、アルミナ系のバインダーと混合してスラリーを得た。これを乾燥して、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液および硝酸ロジウム溶液を使用してPt(1g), Rh(0.2g)/アルミナ系多孔体(120g)となるように貴金属を担持し、圧粉した後、破碎して0.5~1mmのペレット形状とした(以下、この触媒を“触媒D₁”と略記する)。

・触媒D₂の調製

上記触媒D₁を、さらに1000°Cで5時間、“トイキガス/酸素5%/水3%”の混合ガス、および、“トイキガス/水素1%/水3%”の混合ガスを1分および5分交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒D₂”と略記する)。

【0160】・触媒D₁, 触媒D₂に対する降温評価

触媒D₁および触媒D₂を固定床流通式の反応管に0.794gを充填し、トイキ条件のモデルガスを流通させ、降温評価を行った結果、触媒D₁では、SV; 22万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(215°C), NO₅₀(210°C), CO₅₀(210°C)」であった(後記表8参照)。一方、触媒D₂では、SV; 22万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(331°C), NO₅₀(298°C), CO₅₀(289°C)」であった(後記表8参照)。

【0161】〈比較例3-4〉

・触媒d₁の調製

前記比較例2-2(従来のpHスウィング法によるアルミナ多孔体)で得られた「800°C焼成品であるアルミナ多孔体」の粉末100gを、前記実施例8-4のアルミナ系多孔

体の代わりに用いたこと以外は、実施例8-4と同様にして、ペレット触媒を得た(以下、この触媒を“触媒d₁”と略記する)。

・触媒d₂の調製

上記触媒d₁を、前記実施例8-4と同様の方法で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒d₂”と略記する)。

【0162】・触媒d₁, 触媒d₂に対する降温評価

触媒d₁および触媒d₂を、前記実施例8-4と同様の方法で降温評価した結果、触媒d₁では、SV; 16.5万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は「HC₅₀(255°C), NO₅₀(228°C), CO₅₀(229°C)」であった(後記表8参照)。一方、触媒d₂では、SV; 16.5万/hの条件で、各成分の50%浄化温度は、「HC₅₀(342°C), NO₅₀(299°C), CO₅₀(312°C)」であった(後記表8参照)。

【0163】前記実施例8-4と比較例3-4から、初期の触媒性能を比較すると、触媒D₁では、触媒d₁に比べて、SVが約1.3倍という厳しい条件であっても、HC₅₀で40°C活性が高いことがわかる。また、耐久処理後の触媒性能を比較すると、触媒D₂では、触媒d₂に比べて、SVが約1.3倍という厳しい条件であっても、HC₅₀で11°C活性が高いことがわかる。これは、X線回折の結果、触媒D₂上のPt粒径は20.9nmであり、触媒d₂上のPt粒径は26.8nmと粒成長していたことから、SVが厳しい条件であっても、触媒D₂の耐久処理後の触媒性能が触媒d₂より高くなったものである。このように、本発明のアルミナ系多孔体は、PtおよびRhの担体としても、さらに、助触媒等を含む系においても、優れていることがわかる。

【0164】

【表8】

【表8 実施例8-1~8-4, 比較例3-1~3-4】

	貴金属	担体	貴金属の担持量	触媒の種類	評価条件	評価結果		
						HC ₅₀	NO ₅₀	CO ₅₀
実施例 8-1	Pt	実施例2-8の800°C焼成品	Pt(1g)/担体(120g)	A ₁ A ₂	SV; 25万/hでの昇温評価 SV; 同上	249 °C 436 °C	239 °C 436 °C	239 °C 430 °C
	Pt	比較例2-2の800°C焼成品	同上		a ₁ a ₂	SV; 14万/hでの昇温評価 SV; 16万/hでの昇温評価	273 °C 470 °C	252 °C 467 °C
実施例 8-2	Pt	実施例2-12の600°C焼成品	Pt(1g)/担体(300g)	B ₁ B ₂	SV; 10万/hでの昇温評価 SV; 20万/hでの昇温評価	451 °C 466 °C	442 °C 463 °C	413 °C 416 °C
	Pt	比較例2-2の800°C焼成品	同上		b ₁	SV; 10万/hでの昇温評価 SV; 20万/hでの昇温評価	461 °C 509 °C	459 °C 508 °C
実施例 8-3	Pd	実施例2-8の800°C焼成品	Pd(2g)/担体(120g)	C ₁ C ₂	SV; 25万/hでの昇温評価 SV; 同上	193 °C 255 °C	163 °C 248 °C	191 °C 252 °C
	Pd	比較例2-2の800°C焼成品	同上		c ₁ c ₂	SV; 15万/hでの昇温評価 SV; 同上	201 °C 273 °C	160 °C 285 °C
実施例 8-4	Pt(Rh)	実施例2-8の800°C焼成品	Pt(1g), Rh(0.2g)/担体(120g)	D ₁ D ₂	SV; 22万/hでの降温評価 SV; 同上	215 °C 331 °C	210 °C 298 °C	210 °C 289 °C
	Pt(Rh)	比較例2-2の800°C焼成品	同上		d ₁ d ₂	SV; 16.5万/hでの降温評価 SV; 同上	255 °C 342 °C	228 °C 309 °C

【0165】〈実施例8-5〉

・触媒E₁の調製

前記実施例2-8で得られた「1000°C焼成品のアルミナ系

多孔体」の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用してPt(2g)/担体(120g)となるようにPtを選択吸着させ、乾燥後、300°Cで3時間大気焼成した。さ

らに、K(0.2mol)/Pt(2g)/担体(120g)となるように、酢酸カリウムを使用して含浸担持させ、乾燥後300°Cで3時間大気焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状とした(以下、この触媒を“触媒E₁”と略記する)。

・触媒E₂の調製

上記触媒E₁を、さらに800°Cで5時間、“リーン1分”

“リッチ4分”で交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒E₂”と略記する)。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成を表9に示す。

【0166】

【表9】

【表9 高温耐久試験のガス組成(%) (触媒使用量: 1 g, 流量: 1リットル/min)】

	O ₂	NO	C ₂ H ₆ (KC)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン (A/T=22)	6.7	0.16	0.20	0.08	0	8.4	3	バランス
リッチ (A/T=14)	0.18	0.17	0.21	0.59	0.23	8.9	3	バランス

【0167】触媒E₂を、固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸蔵させ、3秒間のリッチ雰囲気において、N₂等として還元させる試験を300~600°Cにおいて実施した。その結果を表11に示す。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成を表10に示す。

【0168】

【表10】

【表10 リーン、リッチバルスのガス組成(%) (触媒: 0.5g, 流量: 3リットル/min)】

	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆ (KC)	NO	H ₂ O	CO ₂	N ₂
リーン	6.63	0	0	0.07	0.08	3	11	バランス
リッチバルス	0	5.60	1.87	0.34	0.005	3	11	バランス

【0169】〈比較例3-5〉

・触媒e₁の調製

前記比較例2-2(従来のpHスティング法によるアルミニナ多孔体)で得られた「800°C焼成品のアルミニナ多孔体」の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用して、前記実施例8-5と同様、Pt(2g)/担体(120g)となるようにPtを選択吸着させ、乾燥後300°Cで3時間大気焼成した。さらに、同じく実施例8-5と同様、K(0.2mol)/Pt(2g)/担体(120g)となるように酢酸カリウムを使用して含浸担持させ、乾燥後、300°Cで3時間大気焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状とした(以下、この触媒を“触媒e₁”と略記する)。

・触媒e₂の調製

上記触媒e₁を、前記実施例8-5と同様、さらに800°Cで5時間、“リーン1分”“リッチ4分”で交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒e₂”と略記する)。

【0170】触媒e₂を、前記実施例8-5と同様、固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸蔵させ、3秒間のリッチ雰囲気においてN₂などとして還元させる試験を300~600°Cにおいて実施した。その結果を表11に示す。なお、この場合のリ

ンガスの組成およびリッチガスの組成は、前掲の表10のとおりである。

【0171】

【表11】

【表11 NO_x飽和吸蔵量とリッチNO_x吸蔵量】

触媒	NO _x 飽和吸蔵量 (μmol/g)				リッチNO _x 吸蔵量 (μmol/g)			
	300°C	400°C	500°C	600°C	300°C	400°C	500°C	600°C
E ₁	154.6	234.8	273.3	141.5	20.8	41.7	173.9	97.1
E ₂	158.2	184.0	129.4	48.5	19.1	37.5	105.6	41.3

【0172】前記実施例8-5と比較例3-5から“耐久後の触媒性能”を比較すると、NO_xの吸蔵量を示す値として用いているNO_x飽和吸蔵量では、表11に示すように、300°C以外では、触媒E₂が触媒e₂より優れていた。また、還元量を示す値として用いているリッチスパイクNO_x吸蔵量では、各温度において触媒E₂が触媒e₂より優れていた。

【0173】〈実施例8-6〉

・触媒F₁の調製

前記実施例5で得られた「マグネシウムアルミニウムスピネル多孔体」の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用してPt(2g)/担体(120g)となるように、Ptを選択吸着させ、乾燥後、300°Cで3時間大気焼成した。さらに、K(0.2mol)/Pt(2g)/担体(120g)となるように、酢酸カリウムを使用して含浸担持させ、乾燥後、300°Cで3時間大気焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状とした(以下、この触媒を“触媒F₁”と略記する)。

・触媒F₂の調製

上記触媒F₁を、前記実施例8-5と同様に、さらに800°Cで5時間、“リーン1分”“リッチ4分”で交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒F₂”と略記する)。

【0174】触媒F₂を、前記実施例8-5と同様、固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸蔵させ、3秒間のリッチ雰囲気において、N₂などとして還元させる試験を300~600°Cにおいて実

施した。その結果を表13に示す。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成を表12に示す。

【0175】

【表12】

表12 リーン、リッチガスの組成(%) (触媒:0.5g、流量:3リットル/min)							
	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆ (KC)	NO	H ₂ O	He
リーン	4.1	0	0	0.24	0.08	0	バランス
リッチバルス	0.43	0.45	0.15	0.68	0.01	0	バランス

【0176】〈比較例3-6〉

・触媒 f₁の調製

前記実施例8-6で熟成を行わなかったこと以外は、実施例8-6と同様にして触媒 f₁を得た。

・触媒 f₂の調製

上記触媒 f₁を、前記実施例8-6と同様に、さらに800°Cで5時間、“リーン1分” “リッチ4分”で交互に切り替えた雰囲気下で、耐久処理を行った(以下、この耐久処理を行った触媒を“触媒 f₂”と略記する)。

【0177】触媒 f₂を、前記実施例8-6と同様、固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸収させ、3秒間のリッチ雰囲気において、N₂などとして還元させる試験を300~600°Cにおいて実施した。その結果を表13に示す。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成は、前掲の表12のとおりである。

【0178】

【表13】

触媒	表13 NO _x 飽和吸収量とリッチスパイクNO _x 吸収量							
	NO _x 飽和吸収量(μmol/g)				リッチスパイクNO _x 吸収量(μmol/g)			
	300°C	400°C	500°C	600°C	300°C	400°C	500°C	600°C
F ₁	412.2	484.4	568.4	324.2	30.4	171.4	181.2	280.8
f ₂	193.2	150.8	153.2	150.6	30.0	39.2	72.2	116.8

【0179】前記実施例8-6と比較例3-6から“耐久後の触媒性能”を比較すると、表13に示すように、NO_xの吸収量を示す値として用いているNO_x飽和吸収量、還元量を示す値として用いているリッチスパイクNO_x吸収量が全ての温度において、触媒 F₂の方が触媒 f₂よりも優れていた。

【0180】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、“中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、該細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に纖維状構造を有しない”特徴を有する新規な多孔体を提供するものである。具体的には、「海綿状構造のアルミナ多孔体であって、非晶質である

ことを特徴とし、該多孔体内に細孔を有し、その中心細孔径がメソ細孔領域の範囲内にあり、かつ細孔の分布がシャープであり、細孔の少なくとも一部は、三次元の網目状に連通し、該連通経路がランダムで三次元網目構造を形成してなる多孔体」、「アスペクト比が3以下の結晶性酸化物の微粒子を疎に凝集させて形成した、アルミナ系多孔体、ジルコニア系多孔体、チタニア系多孔体、マグネシア多孔体、酸化鉄系多孔体、セリア系多孔体の酸化物および/または複合酸化物であって、該結晶性酸化物の微粒子が三次元的に連なってその間隙に細孔を形成しており、その中心細孔径がメソ細孔の領域にあり、該細孔の分布がシャープであり、前記メソ細孔の少なくとも一部は、三次元的に連通してなり、かつ、該連通経路がランダムで三次元網目構造を形成してなる多孔体」を提供するものであり、触媒および触媒担体や各種フィルター、酵素用担体、吸着剤、充填材などの用途に好適な酸化物系多孔体を提供するものである。

【0181】また、本発明は、上記多孔体を簡便な手段で、しかも安価に製造でき、かつ上記多孔体の品質などを改善するために、第二成分（希土類元素、アルカリ土類金属、IV属元素など）を容易に添加することができる方法を提供するものである。

【0182】さらに、本発明は、担体と、該担体に担持した貴金属とを含む排ガス浄化用触媒において、この担体の少なくとも一部として、前記多孔体を用いることを特徴とし、これにより、排ガス浄化性能に優れ、かつ高温耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を提供することができる。また、上記排ガス浄化用触媒は、“担体の表面近傍に貴金属が濃化して担持されている”ものであり、通常の貴金属担持法によって、担体表面における貴金属の高濃度担持を可能にし、かつ、貴金属の粒成長を抑制して排ガス浄化性能に優れた触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る多孔体を説明する図であって、(A)は本発明の第1の多孔体を、(B)は本発明の第2の多孔体を模式的に示す図である。

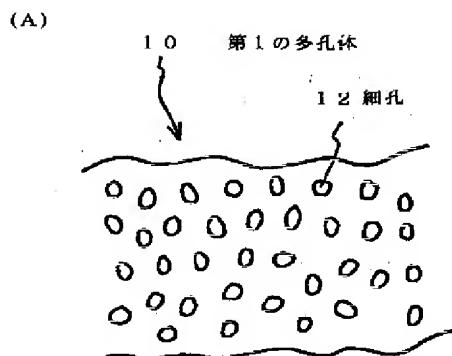
【図2】実施例1で得られた単成分系アルミナ多孔体(800°C焼成品)のTEM像の写真である。

【図3】実施例2-8で得られたLa成分添加アルミナ系多孔体(1000°C焼成品)のTEM像の写真である。

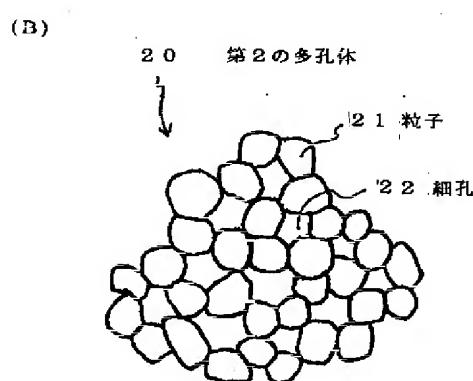
【符号説明】

- 10 第1の多孔体
- 12 細孔
- 20 第2の多孔体
- 21 粒子
- 22 細孔

【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成11年12月17日(1999.12.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

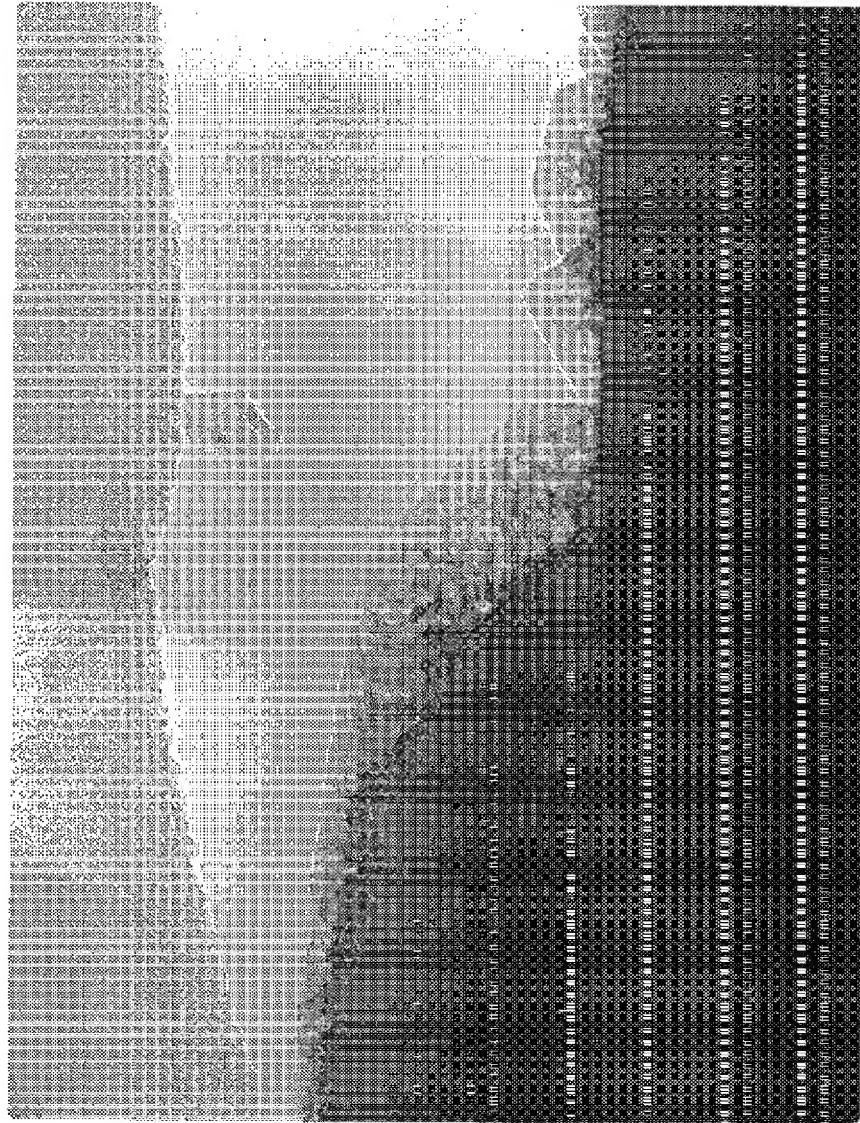
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

図面代用写真



【手続補正2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更
【補正内容】
【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号	F I	(参考)
B 0 1 J	23/38	Z A B	B 0 1 J 23/58 A
	23/63		23/89 A
	23/58		32/00
	23/89		35/10 3 0 1 F
	32/00	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z
	35/10	B 0 1 D 53/36	1 0 2 H
C 0 4 B	38/00	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A

(72)発明者 寺尾 直洋 F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 AB05 AB07 BA01X BA02Y
 地の1 株式会社豊田中央研究所内 BA03X BA06Y BA07X BA08X
 (72)発明者 秋元 裕介 BA14X BA15Y BA18X BA19X
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 BA30X BA31X BA32Y BA33X
 地の1 株式会社豊田中央研究所内 BA34Y BA36X BA41X BA42X
 BA01 BB16 BB17 DA03 DA05
 DA13 EA04
 4G019 FA04 FA11 FA13
 4G069 AA01 AA02 AA03 AA08 AA12
 AA14 BA01A BA01B BA04A
 BA04B BA05A BA05B BA06A
 BA06B BA20A BA20B BA21C
 BB01C BB02A BB02B BB04A
 BB04B BB05C BB06A BB06B
 BB16B BC03B BC08A BC10A
 BC10B BC10C BC16A BC16B
 BC16C BC32A BC33A BC38A
 BC42A BC42B BC43A BC43B
 BC43C BC49A BC50A BC50B
 BC50C BC51A BC51C BC66A
 BC66B BC66C BC69A BC70A
 BC71A BC71B BC72A BC72B
 BC74A BC75A BC75B BD01C
 BD02C BD05A BE06C CA02
 CA03 CA07 CA08 CA13 CA14
 CA15 DA05 EA01X EA02Y
 EB11 EB19 EB20 EC06X
 EC06Y EC14X EC14Y EC15X
 EC15Y EC16X EC19 EC22X
 EC26 EC29 ED06 FA01 FB08
 FB10 FB30 FB31 FB34 FC01
 FC04 FC06 FC07 FC09 FC10